PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 13/14 — 1. und 15. Juli 1940 — Redaktionsschluß für Nr. 16 am 1. August 1940 — 41. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

H. Korte und W. Meidinger, Beiträge zur Aktinitätsbestimmung von Lichtquellen. S. 305.

E. Justi, J. Kramer und R. Schulze, Galvanomagnetische Versuche über den elektrischen Leitungsmechanismus in Kadmium-Einkristallen. S. 308.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich 10h 50min. S. 326.

G. Schmid, Zerreiben von Makromolekülen. S. 326.

E. Weber, Koinzidenzverstärker mit hohem Auflösungsvermögen. S. 338.

F. Gabler, Über die Anwendung eines auf Rotationsdispersion beruhenden Filters. (Mit Tafel III.) S. 339.

Besprechungen:

Veröffentlichungen des wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der photographischen Abteilung — Agfa. Band VI. S. 341.

R. Becker und W. Döring, Ferromagnetismus. S. 341.

Nachrichten. S. 344.

Gesuche. S. 344.

ABHANDLUNGEN

Beiträge zur Aktinitätsbestimmung von Lichtquellen

Von H. Korte und W. Meidinger

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Im folgenden sollen einige Fragen, welche bei der Aktinitätsbestimmung von Lichtquellen eine Rolle spielen, untersucht werden.

1. Durchlaßgrad τ_i photographischer Objektive und des DIN-Keiles

Wird mit einer Lichtquelle, deren Aktinität nach DIN 4519 bestimmt worden ist, eine photographische Aufnahme gemacht, so geht in die für ein einwandfreies Negativ notwendige Belichtung das Verhältnis des spektralen Durchlaßgrades des DIN-Keiles und des Objektives ein. Hierüber sind einige Messungen gemacht worden.

Aus dem Licht einer Quecksilberlampe (Hanau-Brenner) wurden mit Hilfe von Schottschen Glasfiltern die Linien $\lambda = 578\ m\mu$, $\lambda = 436\ m\mu$ und $\lambda = 366\ m\mu$ ausgefiltert. Der Lichtstrom, der von einer ortsfesten Kreisblende K aufgenommen wurde, ist in eine kleine Ulbrichtsche Kugel geleitet worden, die in der nebenstehenden Abb. 1 schematisch dargestellt ist. Sie hat einen Durchmesser von etwa 10 cm. Auf der der Lichtquelle zugewandten Halbkugel sind 7 Selensperrschichtzellen Sp von 20 mm Durchmesser eingesetzt, die vor direktem Licht durch den Blendenring B geschützt sind. Die Öffnung der Kugel hat einen Durchmesser von 45 mm. Um die Justierung des Strahlenganges zu erleichtern, kann die zweite Halbkugel abgenommen werden.

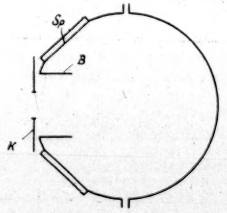


Abb. 1 (vgl. Text).

Für die Messungen wurde nun das Licht einmal unmittelbar und dann über das zu untersuchende Objektiv in die Kugel geleitet. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Lichtverteilung in der Kugel stets annähernd die gleiche war. Die Messung bei den 3 Wellenlängen zeigt mit hinreichender Genauigkeit den Verlauf von τ_i in dem betrachteten Spektralgebiet.

Zahlentafel I zeigt eine Übersicht über die Ergebnisse, die an verschiedenen photographischen Objektiven gewonnen sind.

Die Zahlen der Zahlentafel I zeigen, daß der Durchlaßgrad im Sichtbaren im allgemeinen dreimal so groß ist wie im langwelligen Ultraviolett. (In den Fällen Nr. 2 und 4 sind allerdings Werte von etwa 10 erreicht worden, die möglicherweise durch leichte Gelbfärbung von

Zahlentafel I

Durchlaßgrad τ_λ von Objektiven

Nummer	Objektiv	Durchlaßgrad τ_λ (Proz.)			$\frac{\tau_{578}}{\tau_{366}}$
		$\lambda = 366\,m\mu$ [1]	$\lambda = 436\,m\mu$ [2]	$\lambda = 578\,m\mu$ [3]	
1	Hypar $f = 13{,}5$ cm	19	68	71	3,7
2	Sonnar 1 : 1,5 $f = 5$ cm	5	58	62	12
3	Xenon $f = 5$ cm	20	56	57	2,8
4	Sonnar 1 : 2 $f = 5$ cm	6	46	48	8
5	Summar 1 : 2 $f = 5$ cm	33	60	64	1,9
6	Hektar 1 : 2,5 $f = 5$ cm	27	57	59	2,2
7	Xenar 1 : 4,5 $f = 15$ cm	37	71	74	2,0
8	Hektar 1 : 4,5 $f = 11{,}5$ cm	20	65	68	3,4
9	Elmar 1 : 4,5 $f = 13{,}5$ cm.....	15	60	65	4,3
10	Sonnar 1 : 4 $f = 14{,}5$ cm.....	33	55	55	1,7

1) Filter für $\lambda = 366\,m\mu$: Schott UG 1, 2 × 2 mm
2) Filterkombination für $\lambda = 436\,m\mu$: Schott BG 12 4 mm
GG 3 4 mm
BG 17 7 mm
3) Filterkombination für $\lambda = 578\,m\mu$: Schott OG 1 2 mm
VG 3 1 mm
BG 17 5 mm

Schwerflintglas verursacht sind.) Die untersuchten Objektive sind größtenteils Spitzenerzeugnisse, bei denen infolge ihrer großen Glaswege die Ultraviolettdurchlässigkeit relativ klein ist. Bei einfachen Gebrauchsobjektiven liegt der Wert $\frac{\tau_{578}}{\tau_{366}}$ näher an 1.

Um die Selektivität des DIN-Keiles zu bestimmen, wurde folgendermaßen verfahren: Auf den DIN-Keil wurde eine kreisrunde Öffnung von 12 mm Durchmesser (entsprechend der Breite dreier Keilstufen) gelegt, und zwar so, daß die Stufe 1,0 in der Mitte lag. Die Messungen wurden auf die gleiche Art mit der gleichen Ulbrichtschen Kugel und der gleichen Lichtquelle durchgeführt wie bei den Objektiven. Zahlentafel II enthält das Meßergebnis.

Zahlentafel II

Durchlaßgrad τ_λ der Stufe 1,0 des DIN-Keiles (DIN 4512)

	$\lambda = 366\,m\mu$	$\lambda = 436\,m\mu$	$\lambda = 578\,m\mu$
τ_λ	$0{,}05_3$	$0{,}08_5$	0,10

Im langwelligen Ultraviolett ist hiernach τ_λ der betrachteten Keilpartie etwa halb so groß wie der entsprechende Wert im Sichtbaren.

Vergleicht man Zahlentafel I und II, so zeigt sich, daß die Durchlaßgrade von DIN-Keil und Objektiv durchaus vergleichbar sind. Das bedeutet, daß die Bedingungen gemäß DIN 4519 denen der praktischen Aufnahme sehr nahe kommen. Wenn in Ausnahmefällen die Ultraviolettdurchlässigkeit der Objektive gering ist (Nr. 2 und 4 der Zahlentafel I), dann werden die nach DIN 4519 gemessenen Aktinitäten der praktischen Aufnahme gegenüber etwas zu groß sein.

Allgemein ist hervorzuheben, daß sich aus den Messungen nach DIN 4519 direkt die Belichtungszeiten für die bildmäßige Aufnahme ergeben [1]).

2. Aktinitätsvergleiche

Um einen Anhalt über die aktinische Wirkung der DIN-Lichtquelle, der Nitralampe und der Quecksilberlampe mit ultraviolettdurchlässigem Kolben zu bekommen, sind folgende Versuche gemacht worden.

In der DIN-Apparatur sind Streifen von Lupex Normalpapier [2]) (Chlorsilberschicht), Agfa-Brovira-Normalpapier [2]) (Bromsilberschicht) und von hochempfindlichem Panfilm (Agfa ISS21°/10

1) Vgl. dagegen J. A. M. v. Liempt und J. A. de Vriend, Rec. trav. chem. **58**, 430–431, 1939.
2) Glänzende Oberfläche.

DIN) belichtet worden. Der Abstand Lichtquelle—Film betrug 1 m. Als Lichtquelle dienten die DIN-Lampe mit Filter, eine Klarglas-Nitralampe von 75 Watt und eine Osram-*HgQS*-Lampe 75 Watt. Die Unterschiede in der Empfindlichkeit des Materials wurden durch verschieden lange, nicht intermittierende Belichtungszeiten ausgeglichen. Auf den entwickelten Streifen wurden die Felder gleicher Schwärzung (0,1 über Schleier, bei Film mit DIN-Auswertegerät, bei Papier mit Polarisationsphotometer unter 45° gemessen) bestimmt. Die daraus erhaltenen Werte für die „Empfindlichkeit" des benutzten Materials für das betreffende Licht sind in der Zahlentafel III zusammengestellt.

Es sei zunächst hervorgehoben, daß die Nitralampe und die Quecksilberlampe gleiche Leistung hatten, die aber die der DIN-Lichtquelle wesentlich überstieg.

Die Ergebnisse der Zahlentafel III zeigen, daß in bezug auf die DIN-Lichtquelle die aktinische Lichtstärke der *HgQS*-Lampe bei der Chlorsilberschicht bei weitem am größten ist, für den Panfilm am kleinsten; die Werte für die Bromsilberschicht liegen dazwischen.

Zahlentafel III

Vergleich der aktinischen Lichtstärken einer Nitralampe, Osram-Quecksilberhochdrucklampe und der DIN-Lichtquelle bei ein und derselben photographischen Schicht

Photographische Schicht	Aktinische Lichtstärken (für DIN-Lichtquelle = 1 gesetzt)		
	DIN-Lichtquelle	Nitralampe 75 W	Osram *HgQS* 300 75 W
Agfa-Lupex ...	1	4,5	1200
Agfa-Brovira ..	1	8	320
Panfilm	1	32	100

Die Lichtstärken der Lichtquellen in der verwendeten Ausstrahlungsrichtung verhalten sich: DIN : Nitra : $Hg = 1 : 18{,}5 : 55{,}5$. Die Aktinität einer Lichtquelle nach DIN 4519 ist:

$$a_{Em} = \frac{\text{Belichtung durch Normallichtquelle in } lxs \text{ für } D = 0{,}1}{\text{Belichtung der zu prüfenden Lichtquelle in } lxs \text{ für } D = 0{,}1}.$$

Dieser Quotient entspricht hier dem Quotienten aus den Zahlen der Zahlentafel III und den gefundenen Lichtstärken. Es ergeben sich so für die Aktinitäten der drei Lichtquellen nach DIN 4519 die Zahlen der Zahlentafel IV.

Zahlentafel IV

Schicht	Aktinitäten nach DIN 4519		
	DIN-Lichtquelle	Nitralampe 75 W	Osram *HgQS* 300 75 W
Agfa-Lupex ...	1	0,24	22,1
Agfa-Brovira ..	1	0,43	5,8
Panfilm	1	1,7	1,8

Die Zahlen der Zahlentafel IV zeigen, daß sich die Aktinitäten (nach DIN 4519) der Nitralampe und der *Hg*-Lampe in bezug auf den Panfilm ungefähr gleichen[1]).

Alle Vergleiche, die mit Hilfe des DIN-Keils durchgeführt sind, sind behaftet mit einer Unsicherheit, die von der Selektivität des DIN-Keils (vgl. Zahlentafel II) und der eingestrahlten Energieverteilung abhängig ist. Dieser Einfluß kann jedoch höchstens den Faktor 2 ausmachen, und zwar für den Grenzfall „reines Ultraviolett" — „nur sichtbares Spektrum".

In Zahlentafel V sind die Empfindlichkeitsverhältnisse, die sich bei den ausgeführten Messungen mitergeben haben, zusammengestellt. Die Werte für das Agfa-Lupex-Papier sind gleich 1 gesetzt worden.

Zahlentafel V

Empfindlichkeitsverhältnisse verschiedener photographischer Schichten bei ein und derselben Lichtquelle

Lichtquelle	Agfa Lupex	Agfa Brovira	Panfilm (Agfa ISS-Film)
Nitralampe 75 Watt; (Klarglaskolben) ..	1	65	32000
DIN-Lampe (und DIN-Filter).....	1	40	5000
Osram *HgQS* 300 (75 Watt).	1	10	400

Die Unterschiede in der Empfindlichkeit sind bei der Quecksilberlampe am geringsten, während sie sich bei der Nitralampe nahezu um den Faktor 100 vergrößern. Die Werte für die DIN-Lampe liegen dazwischen.

Dieses Ergebnis war qualitativ zu erwarten, da Chlorsilber von etwa 400 mμ ab (nach kürzeren Wellen zu), Bromsilber von 470 mμ ab und die panchromatische Schicht über das gesamte sichtbare Spektrum bis zum Beginn des Ultraroten absorbiert.

Berlin-Charlottenburg, Mai 1940.

(Eingegangen 16. Mai 1940)

[1]) Vgl. J. A. M. v. Liempt und J. A. de Vriend loc. cit. Hier wird dieses Ergebnis als unwahrscheinlich hingestellt.

Galvanomagnetische Versuche über den elektrischen Leitungsmechanismus in Kadmium-Einkristallen

Von

E. Justi, J. Kramer und Reinhart Schulze

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Inhaltsverzeichnis

1. Problemstellung.
2. Versuchsanordnung.
3. Meßergebnisse für die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes ohne äußeres Magnetfeld.
4. Meßergebnisse für die magnetische Widerstandsvermehrung bei $Cd_\perp$ (Stabachse $\perp$ hexagonale Hauptachse [0001] und Magnetfeld $\mathfrak{H}$).
   a) Temperaturabhängigkeit.
   b) Feldstärkenabhängigkeit.
   c) Einfluß einer Verfestigung auf die Widerstandserhöhung.
   d) Untersuchung über das Auftreten eines de-Haas-van-Alphen-Effektes.
5. Meßergebnisse für die magnetische Widerstandsvermehrung bei $Cd_\parallel$ (Stabachse $\parallel$ hexagonale Hauptachse [0001] $\perp$ Magnetfeld $\mathfrak{H}$).
   a) Temperaturabhängigkeit.
   b) Feldstärkenabhängigkeit.
6. Diskussion der Meßergebnisse.
   a) Bisher vorliegende Messungen.
   b) Elektronentheoretische Diskussion.
   c) Symmetrietheoretische Diskussion.
   d) Aufstellung und Diskussion des Kohlerschen Diagramms.
7. Zusammenfassung.
8. Literaturverzeichnis.

1. Problemstellung

Die Auffindung der Anisotropie des elektrischen und thermischen Widerstandes von Metallkristallen, die nach Einfrieren der Gitterschwingungen und nach Aufhebung der Symmetriebedingungen durch ein äußeres Magnetfeld hervortritt, hat die Einwirkung des Metallionengitters auf die Leitungselektronen als wesentlichen Vorgang für das Zustandekommen des Widerstandes erkennen lassen. Die Vielfältigkeit der Erscheinungen, die sich gegenüber der einfachen Theorie des freien isotropen Elektronengases ergibt, wird durch die Beobachtungsergebnisse eingeschränkt, wonach sich die Leitungsmechanismen der verhältnismäßig einfach gebauten kubischen Metalle zu bestimmter Leitungstypen zusammenfassen lassen. Nachdem nun von Justi, Kramer, Scheffers (1–8) und Grüneisen (9, 10) die Mehrzahl der kubischen Metalle untersucht worden ist, die durch ihre höchstmögliche Symmetrie besonders einfache und übersichtliche Fälle darstellen, erschien es als aussichtsreich, nun auch solche Metalle zu untersuchen, die infolge niederer Symmetrie schon ohne Magnetfeld anisotrop leiten. Um auch hier wieder mit dem übersichtlichsten Fall zu beginnen, behandeln wir zunächst die hexagonalen Metalle, die insofern einen besonders einfachen Fall darstellen, als ihr Widerstand in der Basisebene (d. h. senkrecht zur hexagonalen Hauptachse [0001]) bei Abwesenheit eines Magnetfeldes isotrop ist. Hier bietet sich die Gelegenheit, von der dichtesten Kugelpackung (Achsenverhältnis $c/a = 1{,}633$) einerseits zu größerem Abstand in der hexagonalen Hauptachse fortzuschreiten, und zwar von *Zn* ($c/a = 1{,}856$) zu *Cd* ($c/a = 1{,}886$), andererseits auch den Einfluß einer stufenweisen Annäherung der Basisebenen bei *Mg* ($c/a = 1{,}624$) und *Be* ($c/a = 1{,}585$) zu studieren. Die mit dieser c/a-Änderung verbundene Deformation der Brillouin-Zonen sollte nach Mott und Jones (11) elektrische und magnetische Ähnlichkeiten von *Cd* und *Zn* einerseits und *Mg* und *Be* andererseits herbeiführen; umgekehrt können dann Unterschiede zwischen z. B. *Cd* und *Zn* auf andere Ursachen zurückgeführt werden.

Die Experimente wurden mit *Cd* begonnen, das nach den Beobachtungen von de Haas (12) und Milner (13) an polykristallinen Drähten eine vergleichsweise sehr hohe Widerstandszunahme im magnetischen Querfeld (Magnetfeld $\mathfrak{H} \perp$ Meßstrom $\mathfrak{J}$) aufweist; für diese Messungen stellte uns das Laboratorium für Kristallphysik der PTR die sehr reinen Einkristalle von Grüneisen und Goens zur Verfügung, die durch deren Messungen des Ausdehnungskoeffizienten (14), des elektrischen (15) und thermischen Widerstandes (16) sowie der elastischen Daten (17) bestens bekannt sind. Wir untersuchten diejenigen Proben, bei denen die Stabachse nahezu parallel der hexagonalen Hauptachse steht (*Cd* 46, $\alpha = 10°$ und *Cd* 54, $\alpha = 0°$) und fast senkrecht hierzu (*Cd* 47, $\gamma = 84°$), s. Abb. 11.

Nachdem unsere Messungen fast beendet waren, erschien ein kurzer Bericht von Lazarev, Nakhimovich und Parfenova (18) über ähnliche Messungen an *Cd*- und *Zn*-Kristallen; eine Fertigstellung und Veröffentlichung unserer Messungen hielten wir trotz dieser interessanten Beobachtungen für angebracht, da wir über ein umfangreicheres Beobachtungsmaterial, wesentlich höhere Feldstärken (37000 gegen 12900 Gauß) und Kristalle mit geringerem Restwiderstand verfügten. Zudem fehlt noch eine Diskussion nach den oben angegebenen theoretischen Gesichtspunkten, wofür uns neue Messungen von Grüneisen und Erfling an *Be*-Kristallen zur Verfügung stehen.

2. Versuchsanordnung

Die Widerstandsmessungen wurden, wie zuletzt für *In* (7) beschrieben, mit dem 5-dekadigen Diesselhorstschen Kompensator und Siemens-Super-Galvanometer (1) ausgeführt; die Magnetfelder wurden meist mit dem großen Boas-Magneten (2) des Kältelaboratoriums erzeugt, der mit gläsernen Vakuummantelgefäßen im 8 mm weiten Spalt bei 6 kW Belastung 37000 Gauß lieferte. Polardiagramme für niedere Feldstärken wurden mit dem kleineren Weiß-Magneten von Max Kohl (Chemnitz) erzeugt, weil die Feldstärke außerhalb des Sättigungsbereiches schwer über längere Zeit genügend konstant gehalten werden kann. Die Feldstärken wurden mit einer in Normalfeldern geeichten Probespule an dem Flußmesser von Hartmann und Braun gemessen.

3. Meßergebnisse für die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes ohne äußeres Magnetfeld

Um untereinander übereinstimmende Versuchsergebnisse zur Verfügung zu haben, wurden auch die an sich durch die Messungen von Grüneisen und Goens (14–17) sowie Meißner (24) bekannten Widerstandsverhältnisse $r_T = R_{H=0,T}/R_{273°}$ bei jeder Meßreihe neu bestimmt. Es zeigte sich nämlich, daß die durch unvermeidliche kleine Deformationen (z. B. beim Montieren und Einsetzen der Kristalle) verursachten Restwiderstandserhöhungen angesichts der sehr tiefen Temperaturen und großen Reinheit stark ins Gewicht fallen[1]); andererseits boten diese Restwiderstandserhöhungen, von denen sich die Proben bei Zimmertemperatur in wenigen Tagen völlig erholen, die Möglichkeit, die hierdurch bedingte Änderung der relativen magnetischen Widerstandserhöhung $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ bei ein und derselben Probe zu verfolgen. Die Meßergebnisse für die erholten Kristalle stimmen mit den Zahlenwerten der obengenannten Forscher befriedigend überein, wie die Zahlentafel I zeigt. Danach sind die vor 16 Jahren hergestellten Einkristalle noch in gutem Zustande[1]). Besondere Aufmerksamkeit verdient wieder der bisher nicht bekannte Wert von $r_{T°}$ bei 14° abs. Er zeigt, daß der Widerstand bei tiefen Temperaturen

Zahlentafel I

Temperaturabhängigkeit des Widerstandsverhältnisses $r_T \cdot 10^2 = 10^2 \cdot R_{T°}/R_{273°}$ für Cadmium

Cd 47 ($\alpha = 84°$)			*Cd* 46 ($\alpha = 10°$)		*Cd* 54 ($\alpha = 0°$)		*Cd* 53 ($\alpha = 14°$)	*Cd* 49 ($\alpha = 84°$)	*Cd* polykristallin				
									Meißner				
Grüneisen und Goens	Meißner	eigene Messungen	Meißner	eigene Messungen	Grüneisen und Goens	eigene Messungen	Grüneisen und Goens		Stab II	Stab I	Holborn	de Haas und van Alphen	
											188,6		
142,6					142,3		142,2	142,7			142,4		
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
					~~69,1~~			69,3			69,2		
					43,9			43,5					
28,3							29,1	28,3					
					28,2								
							27,0	26,2					
26,0													
25,6													
					26,3								
					25,8			25,0			25,6		
25,42			26,17						25,75	25,79			
		24,66		24,53								25,13	
												19,19	
1,86	1,976	1,933	2,200	2,19	2,204	2,180	2,207	1,87	2,091	2,090	2,14	2,297	2
		0,633		0,605		0,645						0,811	
	0,0507		0,0188						0,076	0,0614			0
									0,0736	0,0594			
	0,0475		0,0157										
	0,0472		0,0154						0,0730	0,0589			
3,45		3,635	5,15	5,145		3,088			2640	2480			

1) Vgl. hierzu Fußnote 3 auf S. 165 von (16).

bedeutend langsamer als mit T^4 oder gar T^5, nämlich nur mit $\sim T^{2,5}$ abfällt, was wir kürzlich auch für reinstes Indium (7), Aluminium (3) und Barium (8) festgestellt hatten. Ob dieses merkwürdige Verhalten damit zusammenhängt, daß gerade diese Metalle Supraleiter sind, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Jedenfalls macht es die Abweichung vom T^4- und T^5-Gesetz unmöglich, die Temperaturabhängigkeit durch die Grüneisen-Formel mit einem konstanten Θ-Wert zu beschreiben. Damit entfällt vorläufig auch die Möglichkeit, die Meßergebnisse für die Widerstandserhöhung statt auf $r_T = R_T/R_{273°}$ ohne Unsicherheit auf das physikalisch sinnvollere reduzierte Verhältnis $\mathfrak{r}_{273°} = R_T/R_\vartheta$ zu beziehen.

4. Meßergebnisse für die magnetische Widerstandsvermehrung bei $Cd_\perp$. (Stabachse $\perp$ hexagonale Hauptachse [0001] und Magnetfeld $\mathfrak{H}$)

a) Temperaturabhängigkeit

Schon am Eisschmelzpunkt (273,16° abs) ist die Widerstandszunahme von Cd 47 stark von der Orientierung des Magnetfeldes zu den Kristallachsen abhängig, und zwar ergibt sich entsprechend der Stellung der hexagonalen Hauptachse senkrecht zur Stabachse eine zweizählige Symmetrie, wie es das Polardiagramm Abb. 1 erkennen läßt. Ein tiefes Minimum der Widerstandszunahme tritt für die beiden Azimute (0°, 180°) ein, in denen das Magnetfeld senkrecht zur Hauptachse steht und das Maximum der Widerstandszunahme für die Winkel ($\pm$90°), in denen Magnetfeld $\mathfrak{H}$ und Hauptachse [0001] parallel laufen. Die relative Widerstandsänderung erreicht ihren Höchstwert mit $\Delta\varrho_{H=34\,000,\,273°}/\varrho_{H=0,\,273°} = 0{,}0105$, ihren Mindestwert mit 0,0004; bei einer über alle Azimute gemittelten Widerstandszunahme von 0,0057 wird daher der Zahlenwert des Anisotropiefaktors $a = (\Delta\varrho_{max} - \Delta\varrho_{min})/\Delta\varrho_{mittel} = 1{,}772$.

Beim Übergang zu der Siedetemperatur der flüssigen Luft nimmt erwartungsgemäß die mittlere relative Widerstandsänderung $\Delta\varrho_{H=34\,400,\,78°}/\varrho_{H=0,\,78°}$ zu, und zwar von 0,0057 auf 0,076. Gleichzeitig nimmt aber der Anisotropiefaktor ab, und zwar entsprechend einer maximalen Widerstandsänderung von 0,110 und einem Minimalwert von 0,032 auf

$$a = (0{,}110 - 0{,}032)/0{,}076 = 1{,}02,$$

wie das Polardiagramm (Abb. 2) anschaulich erkennen läßt.

Diese Abnahme der Anisotropie mit sinkender Temperatur setzt sich bis zum Wasserstoffsiedepunkt (20,4 abs) weiter fort. Die mittlere Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H=36\,700,\,20.4}/\varrho_{H=0,\,20.4}$ nimmt wieder um über eine Größenordnung zu,

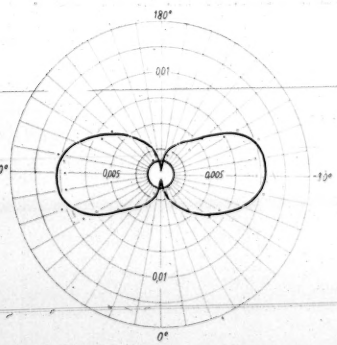


Abb. 1. Polardiagramm der relativen Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von $Cd_\perp$ (Probe Cd 47; äußere Kurve) bei 273° abs in Abhängigkeit von einer Drehung des magnetischen Querfeldes $H_\perp = 34{,}0$ [kG] in der Ebene $\perp$ zur Stabachse = Stromrichtung. Stabachse $\parallel$ Meßstrom $\mathfrak{J} \perp$ [0001]. Bei $\pm$90° $H \parallel$ [0001]; bei 0°, 180° $H \perp$ [0001]. Stark ausgezogener Kreis ist die isotrope (d. h. von einer Drehung des magnetischen Querfeldes in der Ebene senkrecht zur Stabachse unabhängige) relative Widerstandszunahme von $Cd_\parallel$ (Probe Cd 46) bei 273° abs und 36,4 [kG]; Stabachse $\parallel$ Meßstrom $\mathfrak{J} \sim \parallel$ [0001].

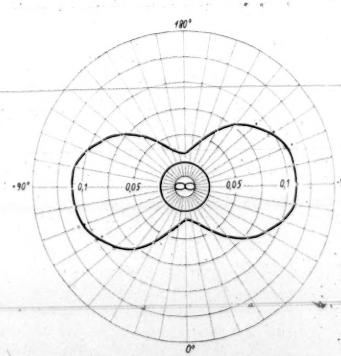


Abb. 2. Polardiagramm der relativen Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von $Cd_\perp$ (äußere Kurve) bei 78° abs in Abhängigkeit von einer Drehung des magnetischen Querfeldes $H_\perp = 34{,}4$ [kG] in der Ebene senkrecht zur Stabachse = Stromrichtung. Stabachse $\parallel$ Meßstrom $\mathfrak{J} \perp$ [0001]. Bei $\pm$90° $H \parallel$ [0001]; bei 0°, 180° $H \perp$ [0001]. Stark ausgezogener Kreis ist die isotrope relative Widerstandszunahme von $Cd_\parallel$ bei 78° abs und 33,2 [kG]; Stabachse $\parallel$ Strom $\mathfrak{J} \parallel$ [0001]. Dritte Kurve ist wieder die relative magnetische Widerstandszunahme von Cd 47 bei 273° aus Abb. 1.

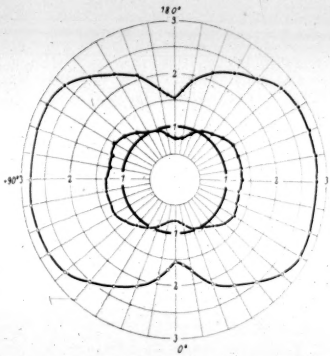


Abb. 3. Polardiagramm der relativen Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von $Cd\perp$ (äußere Kurve) bei 20,4° abs in Abhängigkeit von einer Drehung des magnetischen Querfeldes $H\perp = 36{,}7$ [kG] in der Ebene senkrecht zur Stabachse = Stromrichtung. Stabachse ∥ Meßstrom $\mathfrak{J} \perp [0001]$. Bei ±90° $H \parallel [0001]$, bei 0°, 180° $H \perp [0001]$. Stark ausgezogener Kreis ist die isotrope relative Widerstandszunahme von $Cd\parallel$ bei 20,4° abs und 34,0 kG. Stabachse ∥ Meßstrom $\mathfrak{J} \parallel [0001]$. Dritte Kurve ist die relative magnetische Widerstandszunahme von $Cd\perp$ bei 20,4° abs mit einem durch Verformung des Kristalls erhöhten Restwiderstand.

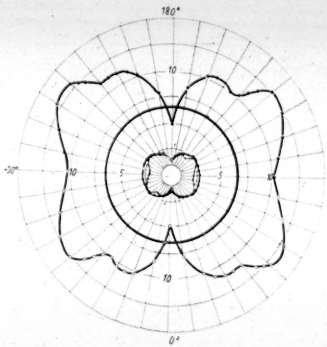


Abb. 4. Polardiagramm der relativen Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von $Cd\perp$ (äußere Kurve) bei 14,0° abs in Abhängigkeit von einer Drehung des magnetischen Querfeldes $H\perp = 36{,}7$ [kG] in der Ebene ⊥ zur Stabachse = Stromrichtung. Stabachse ∥ Meßstrom $\mathfrak{J} \perp [0001]$. Bei ± 90° ist $H \parallel [0001]$, bei 0°, 180° $H \perp [0001]$. Stark ausgezogener Kreis ist die isotrope relative Widerstandszunahme von $Cd\parallel$ bei 14,0° abs und 34,2 [kG]. Stabachse ∥ Meßstrom $\mathfrak{J} \parallel [0001]$. Innere Kurven sind die relative magnetische Widerstandszunahme von $Cd\perp$ bei 14,0° abs mit einem durch Verformung des Kristalls erhöhten Restwiderstand und zum Vergleich hiermit die relative magnetische Widerstandszunahme von $Cd\perp$ bei 20,4° abs, vgl. Abb. 3 und 8, äußere Kurven.

nämlich von 0,076 auf 2,484, wobei der Höchstwert der relativen Widerstandszunahme 2,83, der Mindestwert 1,56 beträgt (Abb. 3, äußere Kurve). Der Anisotropiefaktor sinkt also auf

$$a = (2{,}83 - 1{,}56)/2{,}484 = 0{,}511.$$

Erst beim Übergang zum Temperaturbereich des festen Wasserstoffs (14,0° abs) zeigt sich die gewohnte Zunahme der Anisotropie als Folge der einfrierenden Gitterschwingungen. Gleichzeitig ändert das Polardiagramm der Widerstandszunahme (Abb. 4, äußere Kurve) sein Aussehen beträchtlich, indem bisher offenbar durch die thermischen Schwingungen verwischte Minima deutlich werden. So bildet sich ein Minimum an Stelle des bisherigen Maximums, also dort, wo das Magnetfeld parallel zur Hauptachse steht (±90°). Ferner erkennt man neue Nebenminima bei ±35° bzw. ±145°. Durch die Ausbildung dieser Minima bleiben Maxima bei ±30° bzw. ±150° und ±55° bzw. ±125° stehen. Der Höchstwert der Widerstandszunahme bei 14,0° ist $\Delta\varrho_{H=36\,700,\,14.0^\circ}/\varrho_{H=0,\,14.0^\circ} = 13{,}3$, der Mindestwert 4,8; die mittlere Widerstandszunahme wächst trotz der verhältnismäßig großen Temperaturänderung nur um eine halbe Größenordnung, nämlich von 2,484 auf 10,52; der Anisotropiefaktor nimmt demgemäß den Wert $a = (13{,}3 - 4{,}8)/10{,}52 = 0{,}81$ an, erscheint also gegenüber dem Wert bei 20,4° nahezu verdoppelt.

Die neuen Minima und Maxima prägen sich bei der Temperaturerniedrigung von 14,0° auf 4,22° abs noch schärfer aus (Abb. 5, äußerste Kurve); hier beträgt das Verhältnis $\Delta\varrho_{max}/\Delta\varrho_{min}$ (Grüneisenscher (10) Anisotropiefaktor $A(\varrho)$) nicht weniger als 24 gegenüber 2,77 bei 14,0° abs und 1,82 bei 20,4° abs. Aus Zahlentafel IIa folgt ferner $A_{78^\circ} = 3{,}4$ und $A_{273^\circ} = 26$. Die mittlere Widerstandszunahme wird durch diese Temperaturerniedrigung um mehr als 2 Größenordnungen, nämlich von 10,52 auf 1185 vermehrt, und der von uns definierte Anisotropiefaktor nimmt den Wert $a = (1620 - 67)/1185 = 1{,}31$ an. Beide Anisotropiefaktoren erreichen also nach ihrem Minimum am Wasserstoffsiedepunkt ihren Höchstwert bei Zimmertemperatur nicht ganz wieder. (Zahlenwerte aller Polardiagramme nach Zahlentafel IIa und IIb.)

Theoretisch ist die Frage von Bedeutung, ob ebenso wie z. B. beim Bariumtypus (8, 19) der Anisotropiefaktor a für hinreichend hohe Felder und genügend niedrige reduzierte Temperaturen T/Θ weitgehend unabhängig von Temperatur-

Zahlentafel IIa. Relative (anisotrope) magnetische Widerstandszunahme $\lg_{H,T}\varrho_{H=0,T}$ von Cd_{47} (Cd_{47}) und Cd_{10} (Cd_{40}) in Abhängigkeit vom Richtungsunterschied φ zwischen Magnetfeld $\mathfrak{H}$ und einer festgehaltenen Kristallrichtung bei verschiedenen Temperaturen T abs und Feldstärken H (kG). Bei Cd_{47} ist als kristallographische Bezugsrichtung (Azimut = 0°, 180°) die Richtung senkrecht auf der hexagonalen Hauptachse (0001) $\| \pm 90°$ gewählt, bei Cd_{10} eine willkürliche Kristallrichtung in der Basisebene. Es bedeutet: $z = r_{beob} - r_{red}$ den Restwiderstand für $T = 0°$ abs; $\lg\varrho$ das arithmetische Mittel über alle Azimute 0°–360°; $a = (\lg\varrho_{max} - \lg\varrho_{min})/\lg\varrho$ den Anisotropiefaktor nach eigener Definition; $A = \lg\varrho_{max} : \lg\varrho_{min}$ den Anisotropiefaktor nach Grüneisen.

	$Cd_{47}(\alpha = 84°)$									$Cd_{40}(\alpha = 10°)$
T abs	273	78	20.4		14.0			4.22		4.22
$z \cdot 10^2$			2.24	0.047	2.20	0.047	0.047	0.047	0.047	0.0154
$R \cdot 10^4\ \Omega$ ...	3.635	3.635	3.796	3.958	3.796	3.658	3.658	3.658	3.658	5.162
H kG	34.0	34.4	34.2	36.7	34.2	36.7	14.8	33.5	36.3	35.6
$r \cdot 10^2$	102.4	24.66	4.12	1.93	2.74	0.586	0.0519	0.0507	0.0507	0.0188
H/r kG	33.2	140	830	1900	1248	6263	286	66100	71600	190000
$\lg\varrho$ mittel..	0.0057	0.076	1.143	2.484	2.264	10.52	229.7		1185	6756
a	1.772	1.02	0.507	0.511	0.70	0.81			1.31	0.068
A	26	3.4	1.30	1.82	2.34	2.77			24.2	1.07
φ										
+ 90	0.0056		1.33	2.809	2.20	10.18			1424	
+ 85										
+ 80	0.0096	0.110	1.34	2.831	2.32	10.61		1306	1435	
+ 75									1486	6650
+ 70	0.0104	0.106	1.32	2.820	2.55	11.50			1540	
+ 65									1584	
+ 60	0.0081	0.090	1.33	2.801	2.74	12.43		1472	1611	6081
+ 55									1620	
+ 50	0.0055	0.092	1.25	2.742	2.63	12.68		1466	1602	
+ 45									1537	6685
+ 40	0.0043	0.078	1.15	2.528	2.17	11.75	259.8	1232	1357	
+ 35						10.14			1049	
+ 30	0.0035	0.062	1.00	2.320	2.25	9.89	192.8	887	992	6520
+ 25						10.29			1043	
+ 20	0.0020	0.046	0.90	2.157	2.10	10.36	196.6	928	1033	
+ 15						10.14			976	6707
+ 10		0.037	0.83	1.899	1.61	8.59	151.5	710	839	
+ 5				1.719					603	
+ 0.4							62.2	288	303	6773
0	0.0004	0.032	0.77	1.559	1.19	4.84	10.8	77		
− 0.5								65	191	
− 1								42	74	
− 2								43	67	
− 2.5								74	83	
− 5				1.618					100	
− 10	0.0016	0.034	0.86	1.742	1.81	7.96	61.3	218	225	
− 15									491	6855
− 20	0.0028	0.039	0.99	2.101	2.25	10.04	154.2	671	717	
− 25									916	
− 30		0.050	1.07	2.315	2.34	10.64	212.4		1047	6779
− 35						11.00			1141	6796
− 40	0.0048	0.064	1.15	2.506	2.57	11.04	223.5		1144	
− 45						11.04			1116	6726
− 47.5						12.07	286.3		1311	
− 50	0.0064	0.079	1.27	2.742	2.78	12.54				
− 55						13.04			1512	6757
− 60	0.0068	0.091	1.35	2.843	2.64	13.00	324.5		1593	6641
− 65									1537	6735
− 70	0.0088	0.102	1.28	2.831	2.41	11.79	313.3		1003	
− 75									1578	6863
− 80	0.0104	0.110	1.27		2.20	10.75	296.1			
− 85										6682
− 90	0.0096	0.111		2.809		10.14	274.2			

Zahlentafel IIb

Relative (isotrope) magnetische Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von $Cd\,\|$ ($Cd\,46$ und $Cd\,54$) bei verschiedenen Temperaturen T abs und Feldstärken $\mathfrak{H}$ [kG].

T abs	$Cd\,46$ ($\alpha = 10°$)				$Cd\,54$ ($\alpha = 0°$)		
	273	78	20,4	14,0	4,22	20,4	14,0
$R \cdot 10^4\ \Omega$ ..	5,162	5,162	5,162	5,145	5,162	3,088	3,088
H [kG]	36,4	33,2	34,0	34,2	35,6	35,1	35,1
$r \cdot 10^2$	100	24,53	2,19	0,605	0,0188	2,180	0,645
Hr [kG] ..	36,4	136	1550	5050	100000	1610	5440
$\Delta\varrho/\varrho$ mittel	0,0014	0,0236	1,000	10,52	6756	1,07	6,88

und Feldstärkenänderungen wird; bei der gegenüber z. B. W ($\Theta = 385°$) niedrigeren charakteristischen Temperatur des Cd ($\Theta = 108°$) wäre eine solche Erscheinung allerdings erst bei Heliumtemperaturen zu erwarten. Um die Unabhängigkeit des Anisotropiefaktors auch bei allen Nebenmaxima und -minima von Temperatur und Feldstärke anschaulich zu prüfen, tragen wir zweckmäßig in rechtwinkligen Koordinaten die Logarithmen der relativen Widerstandszunahme als Funktion der Azimute auf. Unterscheiden sich nämlich die Widerstandszunahmen um konstante Faktoren, so müssen die Logarithmen der Widerstandsvermehrungen um konstante Summanden differieren, und alle Kurven müßten sich infolgedessen durch Parallelverschiebung ineinander überführen lassen. Tatsächlich ist nach Abb. 6 eine solche Überführung durch Parallelverschiebung nur im *He*-Gebiet annähernd möglich.

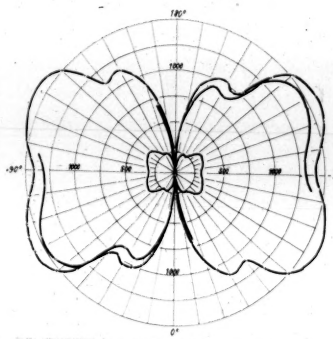


Abb. 5. Polardiagramm der relativen Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von $Cd\,\|$ bei 4,22° abs in Abhängigkeit von einer Drehung des magnetischen Querfeldes $H_\perp = 36{,}3$ kG (äußere), $H_\perp = 33{,}5$ kG (mittlere) und $H_\perp = 14{,}8$ kG (innere Kurve) in der Ebene senkrecht zur Stabachse = Stromrichtung, Stabachse ∥ Meßstrom $\mathfrak{J} \perp [0001]$. Bei ±90° ist $H \parallel [0001]$, bei 0, 180° $H \perp [0001]$.

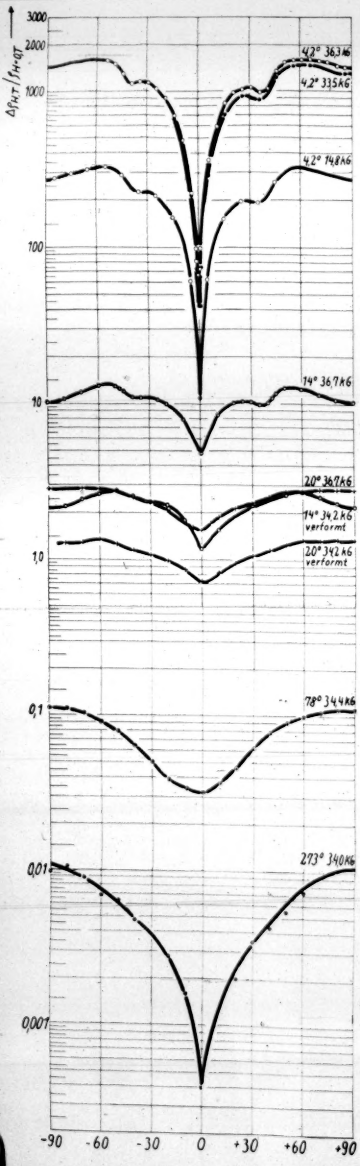
b) Feldstärkenabhängigkeit

Dies geht noch genauer aus einer Betrachtung der Feldstärkenabhängigkeit der Wider-

Zahlentafel IIIa

Feldstärkenabhängigkeit der relativen magnetischen Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von $Cd\,47$ ($\alpha = 84°$)

H [kG]	$T = 78°$ abs		H [kG]	$T = 20{,}4°$ abs			$T = 14{,}0°$ abs			H [kG]	$T = 4{,}22°$ abs			
	φ_{min}	φ_{max}		φ_{min}	φ_{max}	$\varphi_{max}/\varphi_{min}$	φ_{min}	φ_{max}	$\varphi_{max}/\varphi_{min}$		φ_{min}	φ_{max}	H [kG]	$\varphi_{max}/\varphi_{min}$
4,8		0,005	5,7	0,137	0,310	0,379	0,565	1,219	0,915	4,3		27,8	5,7	42,4
6,8	0,0021	0,009	8,5	0,242	0,526	0,610	0,900	1,80[illegible]2	1,462	6,3	4,0	56,0	8,4	87,4
9,1	0,0038	0,015	11,2	0,379	0,748	0,851	1,219	2,526	2,009	8,5	4,9	95,7	11,2	151,2
11,1	0,0056	0,022	14,0	0,495	0,968	1,095	1,532	3,286	2,587	10,5	6,7	145,8	14,1	229,8
14,9	0,0092	0,034	18,4	0,716	1,363	1,500	2,030	4,693	3,711	13,5	9,8		17,7	403,9
17,3	0,0109	0,044	21,4	0,853	1,589	1,740	2,343	5,684	4,486	13,8		255,5	21,7	533,3
21,1	0,0146	0,058	24,3	0,989	1,842	1,977	2,702	6,729	5,337	16,1		346,2	24,6	677,4
23,5	0,0196	0,069	26,1	1,084	1,989	2,126	2,891	7,511	5,915	16,8	12,5		26,5	785,3
25,3	0,0196	0,076	27,6	1,158	2,137	2,253	3,073	8,149	6,432	19,8	18,4	512,9	27,9	876,6
26,5	0,0255		28,6	1,221	2,237	2,347	3,210	8,666	6,781	22,4	22,5	646,8	29,0	952,4
27,5		0,087	29,6	1,274	2,324	2,432	3,331	9,128		23,6		748,8	30,0	1020,2
28,4	0,0289		30,4	1,305		2,489	3,428	9,517	7,450	25,6	27,5	834,5	30,8	1078,7
30,4	0,0292	0,098	31,1	1,358	2,463	2,589	3,514	9,821		26,8		912,8	31,4	1125,3
32,4		0,108	31,5	1,368	2,505		3,559	10,09	7,875	28,5	32,4	1033,5	35,0	1353,7
33,4	0,0317	0,113	34,1	1,484	2,695	2,863	3,833	11,01	8,666	31,6	37,4	1244,9	36,2	1425,1
34,7	0,0373	0,117	36,6	1,568	2,874	2,905	4,085	12,05	9,365	33,4	41,9	1432,9		



standszunahme hervor, wie sie für ausgezeichnete Azimute durchgemessen wurde. Die Meßergebnisse für die Feldstärkenabhängigkeit der Widerstandszunahme im Hauptminimum (0°, 180°) dem Hauptmaximum (±55°) und für das erste Nebenminimum ($H \parallel$ Hauptachse, Azimut ±90°) sind in Zahlentafel IIIa zusammengestellt; diese Zahlenwerte sind in Abb. 7a im doppelt logarithmisch geteilten Diagramm aufgetragen. Diese Teilung ergibt für die um 7 Größenordnungen variierenden Widerstandszunahmen gleiche relative Genauigkeit und zeigt ferner durch konstante Neigung der Kurven an, ob die Isothermen der Widerstandsvermehrungen einer Feldabhängigkeit der einfachen Form $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{0,T} = a \cdot H^n$ mit konstantem n gehorchen. Bei den beiden untersten Kurven der Abb. 7a, die die Feldstärkenabhängigkeit der relativen Widerstandszunahme bei 78° abs. für das Hauptminimum (0° bzw. 180°) und für das Maximum (±90° der Abb. 2), sowie den darüberliegenden drei Kurven, die von unten nach oben die Feldstärkenabhängigkeit der relativen Widerstandszunahme bei 20,4° abs. für das Hauptminimum ($H \perp$ [0001], 0° bzw. 180° der Abb. 3), für $H \parallel$ [0001] (±90° der Abb. 3) und für das Maximum (±55° der Abb. 3), gemäß Zahlentafel IIIa darstellen, sinkt die Neigung mit steigender Feldstärke; bei den niedrigsten Meßwerten steigt die Widerstandszunahme z. B. bei 20,4° abs im Minimum mit $H^{1,51}$ bei den höchsten Feldstärken mit $H^{1,10}$ an. Bei den drei nächsten Kurven, die die relative Widerstandszunahme bei 14,0° abs. nach Zahlentafel IIIa darstellen, zeigt die unterste Kurve (entsprechend dem Minimum bei 0°, 180° der Abb. 4, $H \perp$ [0001]) noch schwache Sättigungstendenz; die mittlere Kurve für das erste Nebenminimum (±90° der Abb. 4, $H \parallel$ [0001]) läßt schon den in der obersten Kurve für das Maximum (±55° der Abb. 4) deutlicher werdenden beschleunigten Anstieg erkennen. Bei der Maximumkurve steigt die Widerstandszunahme anfangs nur mit $H^{1,06}$, zuletzt mit $H^{1,48}$. Die drei obersten Kurven für 4,22° abs kommen der Geradlinigkeit am nächsten; die unterste Kurve von ihnen, entsprechend dem Hauptminimum (0°, 180° der Abb. 5, $H \perp$ [0001]),

Abb. 6. Relative magnetische Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von $Cd \perp$ bei den Temperaturen (von unten nach oben) 273°, 78°, 20,4°, 14,0° und 4,22° abs bei den angezeichneten verschieden starken magnetischen Querfeldern (14,8—36,7 [kG]) als Funktion des Verdrehungswinkels zwischen Magnetfeld $\mathfrak{H} \perp$ und Kristallachsen. Bei ±90° ist $H \parallel$ [0001]. Infolge des logarithmischen Maßstabes von $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ ist der Anisotropiefaktor a bzw. A dann unveränderlich, wenn sich eine Kurve durch Verschieben mit einer anderen zur Deckung bringen läßt.

wächst innerhalb der Meßgenauigkeit geradlinig mit $H^{1,56}$; die beiden obersten Kurven, entsprechend dem ersten Nebenminimum ($\pm 90°$ der Abb. 5, $H \parallel [0001]$) und dem Maximum ($\pm 60°$ der Abb. 5), sind ebenfalls innerhalb der Meßgenauigkeit geradlinig und erreichen nahezu das H^2-Gesetz des Widerstandsanstieges (nämlich $H^{1,97}$ bzw. $H^{1,92}$). Der Befund, daß die Widerstandsvermehrung im Minimum nicht ganz so schnell wie im Maximum ansteigt, läßt noch genauer als das Anisotropiediagramm der Abb. 6 erkennen, daß der Anisotropiefaktor $\Delta\varrho_{max}/\Delta\varrho_{min}$ selbst bei 4,22° mit der Feldstärke noch ein wenig ansteigt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Widerstandserhöhung bei mitteltiefen Temperaturen mit dem magnetischen Querfeld zunächst verzögert ansteigt, um dann im Temperaturbereich des festen Wasserstoffs beschleunigt anzuwachsen, bis in Heliumtemperaturen ein quadratischer Anstieg als Grenzwert erreicht wird.

c) Einfluß einer Verfestigung auf die Widerstandserhöhung

Der obenerwähnte Umstand, daß durch die unvermeidlichen kleinen Verformungen der weichen *Cd*-Proben eine beträchtliche Restwiderstandserhöhung eintritt, von der sich die Kristalle bei Zimmertemperatur bald wieder erholen, bot die Gelegenheit, den Einfluß dieser Verfestigung auf die magnetische Widerstandserhöhung zu studieren. So zeigte einmal der Kristall *Cd* 47 nach seiner Verfestigung ein Widerstandsverhältnis von $r_{14°} = 0{,}027$, das den Wert $r_{20°} = 0{,}010_4$ des unverfestigten Kristalls bei weitem übertrifft. So konnte die Frage untersucht werden, ob es entsprechend der Nernst-Matthiessenschen bzw. der Kohlerschen Regel für die Widerstandszunahme einerlei ist,

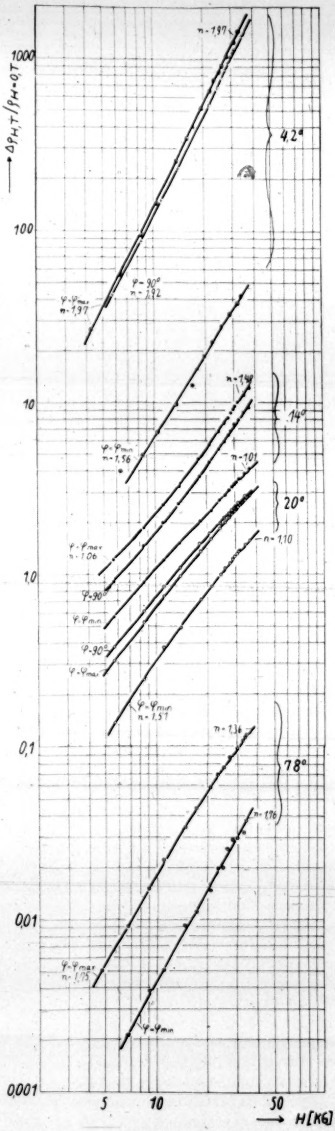


Abb. 7a. Feldstärkenabhängigkeit der relativen Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von *Cd* für verschiedene Temperaturen und Feldorientierungen. Die bei den einzelnen Temperaturen jeweils eingezeichneten unteren Kurven sind im Minimalazimut, $H \perp [0001]$, ($\varphi = 0°$, 180°), die oberen Kurven im Maximalazimut ($\varphi = \varphi_{max}$) der Polardiagramme Abb. 1–5 gemessen. Die bei 20,4°, 14,0° und 4,22° eingezeichnete dritte Kurve ist im Azimut $H \parallel [0001]$ ($\varphi = \pm 90°$) gemessen. Die Neigung der Kurven ergibt infolge der doppelt logarithmischen Darstellung unmittelbar den Exponenten n der Gleichung $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T} = \text{const} \cdot H^n$, d. h. die Feldstärkenfunktion der relativen Widerstandszunahme. Die geringsten Werte für n ergeben sich in den Minimalazimuten bei 20,4° und 14,0° bei hohen Feldstärken, $n = 1{,}10$ bzw. 1,01; der höchste Wert $n = 1{,}97$ wird bei Heliumtemperaturen im Maximalazimut erreicht, was einen nahezu quadratischen Anstieg der relativen Widerstandszunahme mit der Feldstärke bedeutet.

ob die Gitterstörung durch die thermischen Gitterschwingungen oder durch die Verformung hervorgerufen wird. Im Polardiagramm der Abb. 8 ist als Kurve *A* die Widerstandszunahme

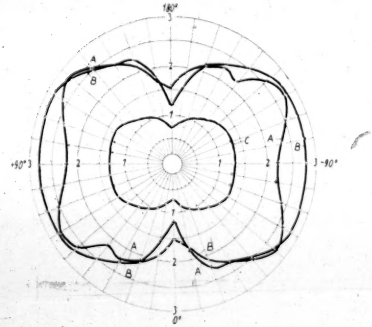


Abb. 8. *A*-Polardiagramm der relativen Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von verfestigtem $Cd\perp$ ($r_{14} = 0{,}0274$ statt unverfestigt $r_{14} = 0{,}00586$) bei 14,0° abs in Abhängigkeit von der Drehung eines magnetischen Querfeldes $H = 34{,}2$ *kG* in der Ebene senkrecht zur Stabachse = Stromrichtung. Stabachse ∥ Meßstrom ∥ 0001. Die Kurve *B* ist die relative magnetische Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ desselben, aber unverformten $Cd\perp$ ($r_{20,4} = 0{,}0193$) bei 20,4° abs in einem magnetischen Querfeld $H = 36{,}7$ kG, vgl. dieselben Kurven in Abb. 4 innen. Kurve *C* ist wieder die relative magnetische Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von verfestigtem $Cd\perp$ ($r_{20,4} = 0{,}0412$, statt unverfestigt $r_{20,4} = 0{,}0193$) bei 20,4° abs aus der Abb. 3 (innen).

des verfestigten *Cd* 47 bei 14,0° abs eingetragen, in Übereinstimmung mit Abb. 4; Kurve *B* ist die Widerstandszunahme des unverfestigten $Cd\perp$ bei 20,4° und Kurve *C* die des verfestigten $Cd\perp$ bei 20,4° abs. Die Kurven *A* und *B* schneiden sich zwar, aber decken sich nicht durchweg; das Polardiagramm des verfestigten $Cd\perp$ bei 14° ist überraschenderweise anisotroper als das der unverfestigten Probe bei 20,4° abs. Insofern sind also Gitterschwingung und Verformung keine für den Leitungsmechanismus des *Cd* gleichwertige Gitterstörungen. Wohl aber ist die über alle Azimute gemittelte Widerstandserhöhung für beide Störungsarten annähernd gleich, wie es sich anschaulich darin zeigt, daß die Flächeninhalte der beiden Kurven ungefähr gleich sind; die Betrachtung dieser gemittelten Widerstandszunahmen erscheint theoretisch wichtiger, da sie den mittleren Stoßzeiten $\bar{\tau}$ entsprechen, aus denen die beiden obengenannten Regeln von Nernst-Matthiessen bzw. Kohler abgeleitet werden können [vgl. (11), S. 288].

d) Untersuchung über das Auftreten eines de-Haas-van-Alphen-Effektes

De Haas und van Alphen (20) haben als erste an Wismutkristallen eine merkwürdige Erscheinung beobachtet, die darin besteht, daß die Widerstandszunahme mit dem äußeren Magnetfeld nicht monoton zunimmt, sondern von periodischen Schwankungen überlagert wird. Eine ähnliche, allerdings schwächer ausgeprägte Erscheinung haben Lazarev und Mitarbeiter (18) erstmals an einem anderen Metall gefunden, und zwar bleibt nach ihren Kurven für Zink die Widerstandszunahme bei 4,2° abs zwischen 10–12 kGauß annähernd konstant, um bei niedrigeren oder höheren Feldstärken normal zu steigen; die Erscheinung soll nur dann ausgeprägt sein, wenn der Strom senkrecht zur Hauptachse fließt — wie bei unserem *Cd* 47 — und wenn das Magnetfeld fast parallel zu dieser steht (genauer: $\sphericalangle$ $\mathfrak{h}$, [0001] = 40′). Ein Grad Abweichung hiervon verwischt den Effekt schon beträchtlich.

In einer besonderen Meßreihe haben wir untersucht, ob sich ein solcher Effekt bei *Cd* 47 reproduzieren läßt; dazu wurde das scharf ausgeprägte Minimum für $H \perp$ [0001] (Abb. 5, 0°, 180°) auf ½ Grad genau aufgesucht und dann der

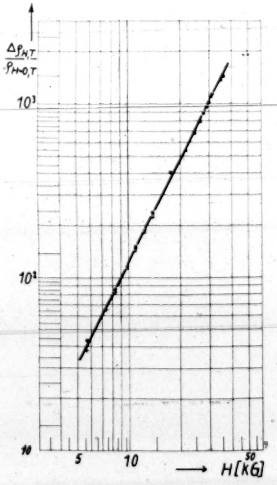


Abb. 7b. Feldstärkenabhängigkeit der relativen Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von $Cd\perp$ bei 4,22° abs in der Orientierung: $\mathfrak{h} \parallel$ [0001], d. h. $\varphi = \pm 90°$ in Abb. 5. Zur Untersuchung des de-Haas-van-Alphen-Effektes wurde bei $\varphi = +90°$ (●), bei $\varphi = +88°$ (+) und bei $\varphi = +92°$ (○) gemessen.

Magnet genau um 90° gedreht; hier und bei −88° sowie +92° wurde die Feldstärkenabhängigkeit möglichst genau bei Feldstärken zwischen 5 und 14 kGauß mit besonders kleinen Intervallen gemessen. Wie die Kurven der Abb. 7b zeigen, besteht hier keinerlei Abweichung von einem parabolischen Anstieg, und auch das Streuen einzelner Meßpunkte in Abb. 7a läßt noch nicht auf das Auftreten eines de-Haas-van-Alphen-Effektes bei *Cd* schließen. Bei der von den russischen Forschern angegebenen Empfindlichkeit des Effektes gegen geringe kristallographische Orientierungsänderungen erscheint es immerhin als nicht ausgeschlossen, daß der Effekt an andern *Cd*-Proben; bei denen die Stabachse der Basisebene genauer parallel ist als bei *Cd* 47 oder bei denen andere Winkel zwischen Stabachse und den dreizähligen Nebenachsen bestehen, trotzdem auftreten könnte.

5. Meßergebnisse für die magnetische Widerstandsvermehrung bei $Cd_{\parallel}$. (Stabachse ∥ hexagonale Hauptachse [0001] ⊥ Magnetfeld $\mathfrak{H}$)

a) Temperaturabhängigkeit

Die magnetische Widerstandsänderung von $Cd_{\perp}$ (d. h. Stabachse parallel hexagonale Hauptachse [0001]) läßt sich als Funktion von Temperatur, Feldstärke und Richtungsunterschied zwischen Querfeld und dreizähligen Nebenachsen deshalb sehr viel einfacher darstellen als diejenige von $Cd_{\perp}$, weil die Widerstandsänderung nahezu isotrop ist, d. h. weil die Polardiagramme praktisch zu Kreisen entarten. Von 273° abs abwärts bis zu 14,0° abs zeigt *Cd* 54 ($\alpha = 0°$) innerhalb der Meßgenauigkeit von einigen 0,1 Proz. keinerlei Anisotropie (Zahlentafel IIb); *Cd* 46, bei dem Stabachse und hexagonale Hauptachse nicht genau parallel sind (Richtungsunterschied $\alpha = 10°$), zeigt im Polardiagramm statt des Kreises eine schwach exzentrische Ellipse. Erst bei 4,2° ergeben sich Maxima und Minima, wie sie der dreizähligen kristallographischen Symmetrie entsprechen; das Polardiagramm (Abb. 9, Zahlentafel IIb) von *Cd* 46 bei 4,22° abs und 35,6 kG zeigt 6 flache Maxima und Minima, die sich mit einem Anisotropiefaktor von nur $a = 0{,}07$ als noch reproduzierbar erwiesen. Wie bei der entsprechenden Orientierung des von Justi und Scheffers untersuchten [111]-Goldkristalles *Au* 14 (1) stehen die Maxima und Minima in der Hauptachse der umhüllenden Ellipse etwas weiter auseinander als in der Nebenachse, was offenbar rein geometrisch kristallographisch zu erklären ist. Die sechsfache Symmetrie ist die niedrigste, die eintreten kann, falls nicht das erweiterte Ohmsche Gesetz verletzt werden soll; bei dreizähliger Symmetrie würde nämlich der Widerstand z. B. eines Maximalazimutes in den eines Minimalazimutes umschlagen, falls man das Magnetfeld um 180° dreht oder die symmetrisch gleichwertige Kommutierung des Meßstromes vornimmt.

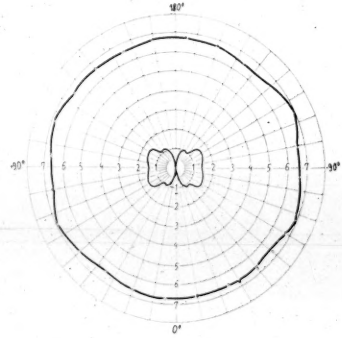


Abb. 9. Polardiagramm der relativen magnetischen Widerstandszunahme 10^{-3}. $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von *Cd* (*Cd* 46) bei 4,22° in Abhängigkeit von der Drehung eines magnetischen Querfeldes $H = 35{,}6$ kG in der Ebene senkrecht zur Stabachse = Stromrichtung. Stabachse ∥ Meßstrom $\mathfrak{J}$ ∥ 0001. Innere Kurve ist wieder die relative magnetische Widerstandszunahme von $Cd_{\perp}$ (*Cd* 47) bei 4,22° und 36,3 kG aus Abb. 5.

b) Feldstärkenabhängigkeit

Bei 273° ist die relative Widerstandsänderung selbst bei den von uns erzielten großen Feldstärken zu gering und die Streuung der Meßpunkte (vgl. das Polardiagramm für 273° Abb. 1) zu beträchtlich, als daß eine Kurve der Feldstärkenabhängigkeit aufgenommen werden konnte. Die Messungen von $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T} = f(H)$ beginnen deshalb wie bei $Cd_{\perp}$ erst bei 78° abs, wo nach Zahlentafel IIIb und c und Abb. 12 die Widerstandszunahme im doppelt logarithmisch geteilten Diagramm durch eine Gerade mit der Neigung $n = 1{,}72$ dargestellt werden kann; demnach folgt die relative Widerstandszunahme dem einfachen Gesetz $\Delta\varrho_{H,78°}/\varrho_{H=0,78°} = \text{const} \cdot H^{1,72}$.

Bei 20,4° abs ergibt das Diagramm für die Widerstandsvermehrung von *Cd* 46 wieder annähernd eine Gerade, die zu der Näherungsformel $\Delta\varrho_{H,20,4°}/\varrho_{H=0,20,4°} = \text{const} \cdot H^{1,30}$ führt. Bei 14° abs steigt die Steilheit der logarithmischen Kurve nach dem Minimum bei 20,4° mit $n = 1{,}30$ wieder an, denn hier gilt nach Abb. 12 bzw. Zahlentafel IIIb $\Delta\varrho_{H,14,0°}/\varrho_{H=0,14,0°} = \text{const} \cdot H^{1,51}$.

Zahlentafel IIIb

Feldstärkenabhängigkeit der relativen magnetischen Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von *Cd* 46 ($\alpha = 10°$)

H [kG]	$T = 78°$ abs	H [kG]	$T = 20{,}4°$ abs	H [kG]	$T = 14{,}0°$ abs	H [kG]	$T = 4{,}22°$ abs
8,8	0,00256	9,3	0,196	6,9	0,657	6,7	221
17,4	0,0070	14,9	0,357	10,0	0,915	10,8	603
25,0	0,0148	17,6	0,429	11,5	1,257	14,4	1082
28,3	0,0175	23,3	0,607	17,5	2,37	20,8	2220
31,4	0,0210	26,7	0,705	21,6	3,17	23,4	2754
32,5	0,0223	28,7	0,785	26,4	4,09	26,2	3626
33,2	0,0230	32,0	0,902	30,6	5,54	29,4	4553
		33,1	0,947	32,9	6,09	31,0	5116
		34,0	1,000	34,2	6,52	32,5	5905
						33,2	6123

Zahlentafel IIIc

Feldstärkenabhängigkeit der relativen magnetischen Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von *Cd* 54 ($\alpha = 0°$)

H [kG]	$T = 20{,}4°$ abs	$14°$ abs
10,0	0,184	
16,3	0,361	1,83
21,9	0,577	
24,3		3,03
26,5	0,672	
27,8	0,727	
29,4		4,05
30,1	0,857	
32,0	0,913	
32,2		5,80
33,8	0,984	
34,0		6,45
34,3	1,04	
35,1	1,07	6,88

Beim Übergang zu Heliumtemperaturen nimmt die Steilheit der Kurve

$$\log\left(\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}\right) = \log\left[f(H)\right]$$

weiter zu und erreicht recht genau den unten (§ 6) begründeten theoretischen Grenzwert $n = 2{,}00$, denn es gilt nach dem Diagramm Abb. 12 $\Delta\varrho_{H,4{,}22°}/\varrho_{H=0,4{,}22°} = \text{const} \cdot H^{2{,}01}$. Setzt man die hier einzeln gezeichneten und besprochenen Isothermen der Widerstandszunahme mittels der Kohlerschen Regel im Diagramm $\log\left(\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}\right) = \log\left[f(H/r)\right]$ zu einem einzigen Kurvenzug zusammen (Abb. 12), so erkennt man, daß auch für eine konstante Temperatur der Exponent n des $Cd_{\parallel}$ nicht völlig feldstärkenunabhängig ist, aber bedeutend unabhängiger von H als bei $Cd_{\perp}$ nach Abb. 12 bzw. Zahlentafel IIIb und c. Ein Vergleich der Widerstandszunahmen von $Cd_{\perp}$ und $Cd_{\parallel}$ soll erst unten bei der Konstruktion des Kohlerschen Diagrammes erörtert werden.

6. Diskussion der Meßergebnisse

a) Bisher vorliegende Messungen

Die verwickelte Abhängigkeit der Widerstandszunahme von der kristallographischen Richtung, die ihrerseits noch ausgesprochen temperaturabhängig ist, läßt erkennen, daß Versuche am quasiisotropen *Cd* zur Aufklärung des Leitungsmechanismus keinesfalls ausreichen; infolgedessen tragen wir die Versuchsergebnisse von Milner am polykristallinen *Cd* nur im reduzierten Kohler-Diagramm (Abb. 14) ein, ohne uns mit seiner Hypothese eines zusätzlichen Leitungsmechanismus im *He*-Gebiet auseinanderzusetzen, die schon Kohler (19) abgelehnt hat. Ebenso tragen wir die Meßergebnisse von de Haas (12) in diesem Diagramm ein. Das Polardiagramm des $Cd_{\perp}$ für 4,22° abs und 12,9 kG von Lazarev und Mitarbeitern (18) ist als innerste Kurve in unserem Polardiagramm (Abb. 10) mit unseren bei 14,8 [kG] und derselben Temperatur gemessenen Widerstandszunahmen eingetragen; die Übereinstimmung ist bis auf einen für alle Azimute nahezu konstanten Faktor sehr gut. Nach unserem Kohlerschen Diagramm $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T} = f(H/r)$ (Abb. 12) ist die relative Widerstandszunahme bei *He*-Temperaturen in allen Azimuten sehr angenähert $(H/r)^2$ proportional, und so dürfte sich die etwas geringere Widerstandszunahme der russischen Probe durch etwas größeren Restwiderstand erklären, der bei 4,22° den Hauptanteil von r ausmacht. Entsprechende Zahlenangaben fehlen in der sehr kurzen Mitteilung von Lazarev.

b) Elektronentheoretische Diskussion

Zur einheitlichen Erklärung aller beobachteten Erscheinungen gehen wir von unserem eigenen Versuchsmaterial als dem vollständigsten aus und wenden uns zunächst der neu aufgefundenen überraschenden Erscheinung zu,

wonach die Anisotropie von Cd_1 bei sinkender Temperatur zunächst beträchtlich abnimmt, um nach einem Minimum am Wasserstoffsiedepunkt wieder zuzunehmen. Diese Entwicklung zeigt in allen Phasen anschaulich die Abb. 6. In diesem Zusammenhang ziehen wir die Beobachtungen von Justi und Scheffers am Wolfram (2) und

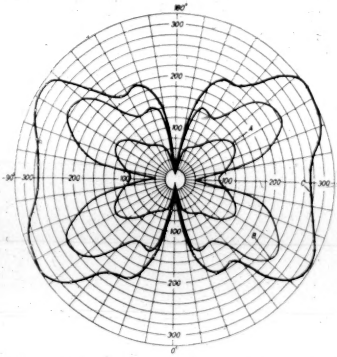


Abb. 10. Polardiagramme der relativen Widerstandszunahme $I\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$. A von Cd_1 bei 4,22° und 12,9 kG nach Lazarev, B von Zn bei 12,9 kG und 4,22° nach Lazarev und C von Cd_1 (Cd 47) bei 4,22° und 14,8 kG nach eigenen Messungen. Bei ±90° steht das zur Stabachse = Stromrichtung senkrechte Magnetfeld $H \parallel 0001$, bei 0°, 180° $\perp 0001$.

Justi und Kramer an Natrium (6) heran. Die starke und anisotrope magnetische Widerstandszunahme des Wolframs konnte allein auf die Bindungsanisotropie der Leitungselektronen, also auf das dreifach periodische elektrostatische Potentialfeld des Metallionenkristallgitters zurückgeführt werden; die Anisotropie der Wärmeschwingungen dagegen konnte in Übereinstimmung mit der bekannten elastischen Isotropie des W unberücksichtigt bleiben. Umgekehrt konnte die anisotrope Widerstandszunahme des Natriums durch die anisotrope Streuung der Leitungselektronen an den bekanntlich extrem anisotropen Wärmeschwingungen des Na-Ionengitters erklärt werden; hier war umgekehrt die Bindungsanisotropie der Elektronen zu vernachlässigen, in Übereinstimmung mit dem bekannten großen Ionenvolumen der Alkalien sowie deren geringer Sublimationswärme, die beide den fast völlig freien Zustand der Elektronen beweisen. Beim Cd sind nun zweifellos beide Anisotropien vorhanden. Die Wärmeschwingungsanisotropie des Cd, gekennzeichnet durch das Verhältnis der Schwingungsquadrate μ der Atome parallel und senkrecht zur hexagonalen Hauptachse, ist sogar quantitativ bekannt; $\mu_\parallel/\mu_\perp = 2{,}37$ (19). Daß die Elektronen gebunden sind, braucht nicht besonders bewiesen zu werden, denn bekanntlich darf nur bei den Alkalien mit freien Elektronen gerechnet werden; die in der c- und a-Richtung verschieden starke Bindung der Elektronen kann schon geometrisch aus dem großen c/a-Verhältnis abgeleitet werden. Die Erscheinung, daß die Anisotropie des Cd_1 bei mitteltiefen Temperaturen ein Minimum aufweist, kann demnach so erklärt werden, daß im Cd bei höheren Temperaturen beide Anisotropien wirksam sind; bei tiefen Temperaturen infolge zunehmenden Abklingens der thermischen Schwingungen dagegen die Bindungsanisotropie überwiegt, und daß sich diese beiden Anisotropien bei mitteltiefen Temperaturen entgegengesetzt sinnig überlagern. Gegen diese Erklärung des Anisotropieminimums könnte eingewendet werden, daß zwar die Existenz beider Anisotropiearten gesichert erscheint, daß aber die Ungleichsinnigkeit der Überlagerung der beiden Anisotropien zunächst als eine ad hoc gemachte Annahme angesehen werden kann, die unabhängig von ihrer Leistungsfähigkeit experimentell bewiesen werden müßte.

Für die experimentelle Durchführung dieses Beweises bietet sich folgende Möglichkeit: Man kann die anisotropen Gitterschwingungen zumindest teilweise durch isotrope Gitterstörungen von gleichem Ohmschen Widerstand ersetzen und dann beobachten, ob das Polardiagramm der Widerstandszunahme nach Verminderung der Anisotropie der Wärmeschwingungen anisotroper wird. Stellt man dann ein Anwachsen des Anisotropiefaktors fest, so ist das Entgegenwirken der beiden Anisotropiequellen bewiesen; sinkt dagegen der Anisotropiefaktor, so wirken beide Anisotropiequellen gleichsinnig bzw. es handelt sich um nur eine einzige Anisotropiequelle. Die entsprechenden Versuche wurden bereits unter § 4c als Einfluß einer Verfestigung auf die magnetische Widerstandsvermehrung beschrieben. Durch eine kleine Verformung wurde der isotrope Restwiderstand z beträchtlich (von 0,000472 auf $0{,}022_2$) erhöht und durch Temperatursenkung von 20,4° auf 14,0° abs der anisotrope Idealwiderstand $r_{\text{Rest}} = 0{,}0188$ so weit vermindert, daß die Summe der beiden Widerstandsanteile $r_{14^\circ} = 0{,}027$ ungefähr dem rein anisotropen Widerstand $r_{90^\circ} = 0{,}0193$ der unverformten Probe mit vernachlässigbarem (isotropen) Restwiderstand entspricht. Das Versuchsergebnis liefert bei näherungsweise gleichbleibender azimutal gemittelter Widerstandszunahme als Folge der Verformung eine Erhöhung des Anisotropiefaktors um 37 Proz., nämlich von $a = 0{,}511$ auf $a = 0{,}70$. Dieser

Verformungsversuch bestätigt also die obige Annahme vom Gegeneinanderwirken der Bindungsanisotropie und Wärmeschwingungsanisotropie in Cd.

Eine ähnliche Prüfungsmöglichkeit bietet sich durch die Verfolgung des Anisotropiefaktors unter derartiger Temperatursenkung, daß der Idealwiderstand $r_{red} = (r_{beob} - z)/(1 - z)$ unter den Betrag des Restwiderstandes sinkt; solche Verhältnisse liegen für Cd 47 bei 4,22° abs vor, wo nach Meißner $r_{beob} = 0{,}000507$, $r_{red} = 0{,}000035$ und $z \approx r_{beob} - r_{red} = 0{,}000472$ wird. In diesem Falle müßte ebenfalls wegen $z > r_{red}$ der Anisotropiefaktor wachsen und schließlich feldstärkenunabhängig werden, indem $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ in allen Azimuten mit H^2 anwächst. Der unbegrenzte quadratische Anstieg der Widerstandszunahme ist nämlich theoretisch (19) eine notwendige Folge von Bindungsanisotropie, Wärmeschwingungsisotropie und hoher Feldstärke bei allen zweiwertigen Metallen, unabhängig von der speziellen Form der Brillouinzonen; soweit nur die Elektronenenergie eine quadratische Form der Komponenten des Ausbreitungsvektors $\mathfrak{k}$ besitzt (19). Tatsächlich nimmt nach Abb. 6 der Anisotropiefaktor beim Übergang von $r_{red} > z$ auf $z = r_{red}$ bzw. von 14,0° auf 4,22° zunächst erheblich zu, nämlich von $a = 0{,}81$ auf $a = 1{,}31$ und schließlich wird dieser Faktor nach dem log ($\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$) $= f(\eta)_H$-Diagramm (Abb. 6) bei 4,22° abs und stärkeren Querfeldern praktisch feldstärkenunabhängig, indem $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ unabhängig von der kristallographischen Orientierung des Querfeldes mit diesem recht genau quadratisch wächst.

Aus diesem Befund schließen wir, daß unsere Vorstellung von den konkurrierenden Anisotropien zumindest eine alle bisherigen Beobachtungen widerspruchsfrei deutende Arbeitshypothese ist, wie sie zur planvollen Fortführung der Versuche benötigt wird. Eine solche heuristische Theorie ist um so berechtigter, als eine strenge, quantenmechanisch formulierte Theorie der verwickelten Erscheinungen in der nächsten Zeit kaum entwickelt werden kann; dazu müßten zunächst die von der Blochschen Theorie her bekannten Schwierigkeiten des normalen Leitungsmechanismus eines freien isotropen Elektronengases (bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes) behoben werden können.

c) Symmetrietheoretische Diskussion

Wir gehen nun von der elektronentheoretischen zur symmetrietheoretischen Diskussion unserer Ergebnisse über und betrachten hierzu die Abb. 11a, in der schematisch die Orientierung der Stabachse bzw. Stromrichtung (Einheitsvektor $\mathfrak{i}$ des Stromes J) und die geometrische Orientierung der Azimute 0°, 180° bzw. ±90°

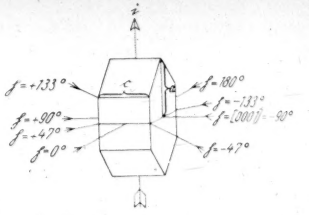


Abb. 11a. Lage von Stabachse bzw. Strom $\mathfrak{i}$ und einigen Azimuten des Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ im Polardiagramm für die Orientierung des Kadmiumeinkristalles $Cd_\perp$.

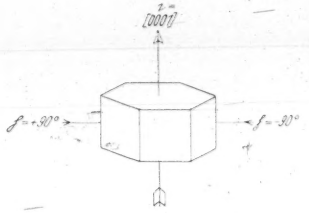


Abb. 11b. Lage von Stabachse bzw. Strom $\mathfrak{i}$ und der Drehebene des Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ in der Orientierung des Kadmiumkristalles $Cd_\parallel$.

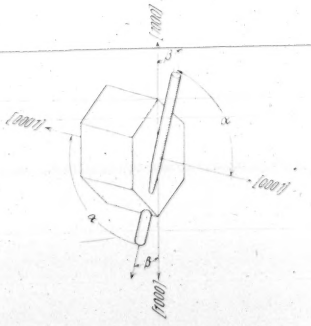


Abb. 11c. Kadmiumkristall, mit eingezeichneter Orientierung des Stabes Cd_{47}. α = Winkel zwischen Stabachse und hexagonaler Hauptachse, β = Winkel zwischen Stabachse und einer der dreizähligen Nebenachsen. In der idealen $Cd_\perp$-Orientierung ist $\alpha = 90°$ und $\beta = 0°$.

$-90°$ des Querfeldes $\mathfrak{H}$ bei $Cd_\perp$ dargestellt sind. Man erkennt zunächst durch Vergleichung dieser Abb. 11a mit einem $Cd_\perp$-Polardiagramm, wie Abb. 10, daß, wie bei den früher untersuchten

Metallen *Au*, *W*, *Pb* usw., stets Minima, nie Maxima der Widerstandsvermehrung auftreten, falls $\mathfrak{h}$ (der Einheitsvektor $\mathfrak{h}$ der Feldstärke $\mathfrak{H}$) senkrecht auf einer ausgezeichneten niedrig indizierten Kristallfläche steht. Ein elektronentheoretischer Beweis für diesen ausnahmslos beobachteten Zusammenhang zwischen minimaler Widerstandsvermehrung und ausgezeichneter Feldorientierung fehlt noch. Versuchen wir die temperatur- und feldunabhängige Lage der Nebenminima bei etwa $\pm 35°$ bzw. $\pm 125°$ in den *Cd*-Polardiagrammen für 14,0 und 4,22 abs. durch kristallographisch ausgezeichnete Feldorientierungen zu erklären, so bieten sich hierfür zunächst die Feldrichtungen dar, die als Diagonalen der Elementarzelle in der Drehebene des Feldes festgelegt sind. Sie bilden bei einem Verhältnis $c/a = 1{,}886$ mit der Richtung 0°, 180° Richtungsunterschiede von $\pm 47°$ und sind als $\mathfrak{h} = \pm 47$ bzw. ± 133 ebenfalls in Abb. 11a eingezeichnet. Überlagert man Nebenmaxima bei $\pm 47°$ der von $\pm 60°$ gegen 0° steil abfallenden Kurve, so erscheinen die resultierenden Radiusvektoren minimaler Widerstandsvermehrung bei kleineren Winkeln als $\pm 47°$; ob hierbei allerdings $\pm 35°$ erreicht wird, hängt von der Form des Anstieges von $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T} = f(\eta)_H$ ohne dieses Nebenminimum ab und kann daher nicht sicher entschieden werden. Daß die Nebenminima im + - und − −Quadranten in etwas verschiedenem Abstand und Tiefe erscheinen, erklärt sich zwanglos daraus, daß die Stromrichtung nicht wie beim idealen *Cd* (Abb. 11a) genau mit einer der dreizähligen Nebenachsen a zusammenfällt (Abb. 11c), sondern einen kleinen Winkel β bildet (nach der röntgenographischen Aufnahme $\beta = 6°$). Durch Vergleich der Abb. 11a für die $\mathfrak{h}$- und i-Richtung in $Cd_\perp$ mit Abb. 11b für $Cd_\parallel$ erkennt man, daß die Orientierung von $Cd_\perp$ mit $\mathfrak{h} \parallel [0001]$ ($\pm 90°$) in diejenige von $Cd_\parallel$, d. h. $i \parallel [0001]$, übergeht, wenn man die Lagen von i und $\mathfrak{h}$ miteinander vertauscht. Daher läßt sich auf Grund der hier mitgeteilten Messungen die Frage entscheiden, ob die relative Widerstandszunahme von einer Vertauschung von i und $\mathfrak{h}$ unabhängig ist oder nicht. Besteht diese Invarianz, so muß der die isotrope Widerstandszunahme von $Cd_\parallel$ darstellende Kreis bei allen Temperaturen und Feldstärken die Kurve von $Cd_\perp$ bei $\pm 90°$ tangieren, wo $\mathfrak{h} \parallel [0001]$ ist. Dies ist offenbar nicht der Fall, vielmehr ist für gleiche Werte von H/r stets

$$(\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T})_\perp > (\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T})_\parallel .$$

Daß auf gleiche H statt H/r bezogen die hier mitgeteilten relativen Widerstandserhöhungen $(\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T})_\parallel$ im Heliumgebiet größer als $(\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T})_\perp$ erscheinen, erklärt sich daraus, daß zufällig $Cd\,47\,(Cd_\perp)$ einen etwas höheren Restwiderstand als $Cd\,46\,(Cd_\parallel)$ aufweist (vgl. Zahlentafel 1). Führen wir nun einen Vergleich zwischen *Cd* und *Zn* als hexagonalen Metallen mit fast gleichem c/a-Verhältnis, größer als dem der dichtesten Kugelpackung (1,633), durch, so stellen wir weitgehende Übereinstimmung fest. Das Polardiagramm von $Zn_\perp$ stimmt mit demjenigen von $Cd_\perp$ im Auftreten dreier verschiedener Minima bei 4,22 weitgehend überein; daß das Minimum für $\mathfrak{h} \parallel [0001]$ ($\pm 90°$) viel tiefer ist als bei $Cd_\perp$, dürfte nach Kohler (19) lediglich sekundäre Ursachen in der speziellen Struktur der Brillouinzonen haben. Ferner stimmen *Zn* und *Cd* darin überein, daß die Widerstandszunahme von $Zn_\parallel$ fast isotrop ist ($A = 1{,}02$, $a = 0{,}02$) und daß im Mittel wiederum die relative Widerstandszunahme von $Zn_\perp$ größer als die von $Zn_\parallel$ ist. Über *Mg* liegen überhaupt noch keine $\Delta\varrho$-Messungen vor, und bei *Be* sind nur diejenigen für $Be_\parallel$ bekannt (10). $Be_\parallel$ zeigt wie $Cd_\parallel$ bei tiefsten Temperaturen 6 Minima und Maxima, die aber hier einen sehr großen Anisotropiefaktor ($A = 1{,}53$ gegen 1,02 bei $Cd_\parallel$) besitzen. Solange an *Zn*, *Mg* und *Be* noch keine so umfangreichen Beobachtungen wie an *Cd* vorliegen, läßt sich die unter 1. angeführte Mott-Jonessche Hypothese von der Bedeutung des c/a-Verhältnisses für die elektrischen Eigenschaften nicht weiter nachprüfen.

d) Aufstellung und Diskussion des Kohlerschen Diagramms

Nach der von Kohler aus der Existenz einer mittleren isotropen Stoßzeit $\bar{\tau}$ der Elektronen abgeleiteten Regel sollten sämtliche Meßwerte $\Delta\bar{\varrho}_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ (über alle Azimute gemittelt) unabhängig von Änderungen der Feldstärke, Temperatur und Restwiderstände auf einer einzigen Kurve liegen, wenn man sie als Funktion von H/r aufträgt. Die Prüfung dieser Regel geschieht in der Abb. 12, wobei das Diagramm wegen der außerordentlichen Ausdehnung der Versuchsergebnisse — über 7 Größenordnungen — zur Erzielung einer gleichmäßigen Genauigkeit doppelt logarithmisch geteilt wurde. Man sieht, daß die Regel hier wenigstens annähernd erfüllt ist, indem die nach Temperatur, Restwiderstand und Kristallorientierung unterschiedenen Kurven innerhalb eines nicht allzu breiten Bandes liegen. Bei näherem Betrachten ergeben sich aber doch recht beträchtliche Abweichungen, namentlich in dem Gebiet der Wasserstofftemperaturen, das in Abb. 13 als Ausschnitt aus Abb. 12 mit größerem Maßstab und mehr Einzelheiten wiedergegeben ist. Diese Abweichungen stehen im Gegensatz zu der sehr genauen Erfüllung der

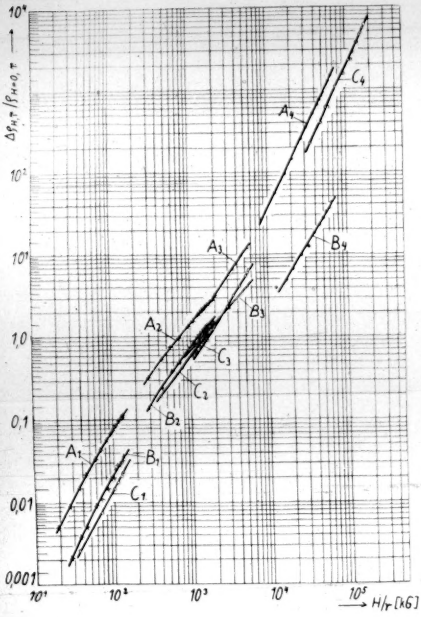


Abb. 12.

Abb. 12. Kohlersches Diagramm der relativen Widerstandsänderung $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T} = f(H/r)$ [kG], als Funktion des Quotienten magnetisches Querfeld/Widerstandsverhältnis $r = R_{T°}/R_{273°}$ in doppelt logarithmischem Maßstab für die Kadmiumkristalle *Cd* ⊥ (*Cd* 47) im Maximalazimut (Kurven *A*), im Minimalazimut (Kurven *B*) und *Cd*∥ (*Cd* 46) (Kurven *C*). Index 1: Isothermen für 78°; Index 2: für 20,4°; Index 3: für 14,0°; Index 4: für 4,22° abs.

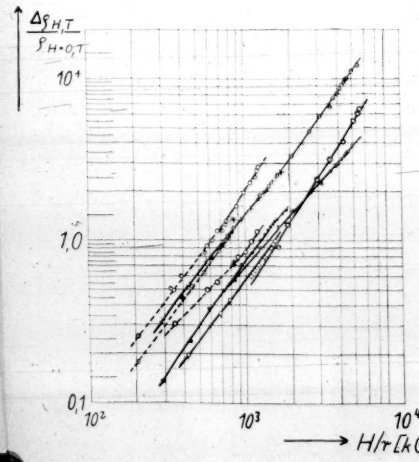


Abb. 13.

Abb. 13. Kohlersches Diagramm der relativen Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T} = (H/r)$ [kG], als Funktion des Quotienten magnetisches Querfeld/Widerstandsverhältnis $r = R_{T°}/R_{273°}$ in doppelt logarithmischem Maßstab für die Kadmiumkristalle *Cd* ⊥ (*Cd* 47), *Cd* ⊥ verfestigt, und *Cd*∥ (*Cd* 46) im Gebiet der Wasserstofftemperaturen. Zeichenerklärung: *Cd* ⊥ bei 14,0° abs im Maximalazimut ⊖ und im Minimalazimut ⊕; *Cd* ⊥ bei 20,4° abs im Maximalazimut + und im Minimalazimut ●; *Cd* ⊥ verfestigt bei 14,0° abs im Maximalazimut ○ und im Minimalazimut ○; *Cd* ⊥ verfestigt bei 20,4° abs im Maximalazimut ⊕ und im Minimalazimut ⊙; *Cd*∥ bei 14,0° abs ⊖ und bei 20,4° abs ○.

Regel etwa für *In* (7), wie wir sie kürzlich nachgewiesen haben. Für die mangelnde Gültigkeit der Kohlerschen Regel bei Kadmium trifft dieselbe Erklärung zu, wie wir sie kürzlich für das ebenfalls zweiwertige Barium (8) gegeben haben. Die Kohlersche Regel wird wie die Nernst-Mathiessensche Regel aus der Annahme abgeleitet [(11, S. 288], daß Temperatur und Restwiderstandsänderungen lediglich durch eine Abänderung der Elektronenstoßzeit $\bar{\tau}$ berücksichtigt werden können, daß aber keine merkliche Änderung der Zahl der Leitungsträger auftritt. Nun wären die zweiwertigen Metalle mit ihren durch 2 Elektronen voll aufgefüllten 1. Brillouinzonen Isolatoren, wenn nicht durch die Überlappung der 1. und 2. Zone die Möglichkeit eines Leitungsstromes geschaffen wäre. Diese sehr geringe Zahl der effektiven Leitungselektronen je Atom, kenntlich durch einen relativ hohen spezifischen Widerstand, ist gegen eine durch Temperatur- oder Restwiderstandsänderungen hervorgerufene Änderung der Elektronenzahl viel empfindlicher als die große Zahl von 1 effektivem Elektron/Zone im dreiwertigen Indium. Bei *Cd* tritt als weiterer Grund für Abweichungen von der Kohlerschen Regel die bedeutende elastische Anisotropie infolge nicht regulärer Kristallstruktur hinzu, womit die Vorstellung einer mittleren isotropen Stoßzeit noch weniger als beim regulären *Ba* erfüllt wird.

Um ferner mit Hilfe des Kohlerschen Diagramms die Widerstandsänderung von *Cd* im magnetischen Querfeld rationell, unter Eliminierung der verschiedenen thermischen Eigen-

schaften der Metalle, mit derjenigen anderer Metalle vergleichen zu können, haben wir nach dem erstmals bei Indium (7) angewandten Verfahren die Widerstandszunahmen nicht auf die konventionelle Temperatur 0° C, sondern die physikalisch sinnvolle charakteristische Temperatur ϑ° zu beziehen; es ist also in der Abszisse H/r_{T° durch $H/\mathfrak{r}_{T^\circ}$ mit

$$\mathfrak{r}_{T^\circ} = R_{T^\circ}/R_{\vartheta^\circ} = (R_{T^\circ}/R_{273^\circ})\,(R_{273^\circ}/R_{\vartheta^\circ}) = r_{T^\circ}\cdot\mathfrak{r}_{273^\circ}$$

zu ersetzen. Wie schon unter 3. dargelegt, kann man bei *Cd* einen ϑ-Wert nicht aus den elektrischen Messungen ableiten, da weder das T^4- noch das T^5-Gesetz erfüllt ist. Wie beim *Ba* benutzen wir wieder den thermisch definierten ϑ-Wert, der sich aus der Lindemannschen Schmelzpunktformel zu $\vartheta_D = 108^\circ$ abs ergibt und wenden diesen angesichts der geringen Verschiedenheit von $r_\perp$ und $r_\parallel$ sowohl für $\vartheta_\perp$ wie $\vartheta_\parallel$ an; damit wird nach der Grüneisenschen Temperaturfunktion der Umrechnungsfaktor $\mathfrak{r}_{273^\circ} = 2{,}377$. So erhalten wir die $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T} = f(H/\mathfrak{r})$-Kurven des $Cd_\perp$ und $C_\parallel$ im reduzierten Kohlerschen Diagramm der Abb. 14, die zusammen mit den Werten für quasiisotropes (polykristallines) *Cd* nach de Haas und van Alphen (12) sowie Milner (13) eingezeichnet sind.

Man erkennt zunächst, daß *Cd* für gleiche $H\,\mathfrak{r}$-Werte stärkere Widerstandsvermehrungen als alle anderen Metalle (die Halbleiter nicht einbegriffen) erleidet.

Die Kurven für polykristallines *Cd* nach de Haas (12) und Milner (13) fallen mit der unsrigen für $Cd_\perp$, die durch Mittelung über alle Azimute erhalten ist, praktisch völlig zusammen; diese Messungen wurden ebenso wie unsere eigenen mit $\vartheta = 108^\circ$ und $\mathfrak{r}_{273^\circ} = 2{,}377$ ausgewertet.

Eine nur wenig geringere Widerstandszunahme als *Cd* weist Zink auf, dessen Kurve aus den Messungen Kapitzas (22) am polykristallinen Metall bei Feldstärken bis zu 300 kG und Temperaturen zwischen 300 und 77° abs berechnet ist. Nach höheren $H/\mathfrak{r}$-Argumentwerten hin schließen sich recht gut 2 Meßpunkte von Lazarev und Mitarbeitern (18) an polykristallinem *Zn* bei 20,4 und 4,22° abs an, die bei Feldstärken von 11,5–12,9 kG gewonnen wurden. Die Messungen von de Haas und van Alphen (12) fallen mit unseren Mittelwerten fast genau zusammen. Die Kohlersche Kurve für *Zn* wurde aus den angegebenen Messungen berechnet, indem $\vartheta = 213^\circ$ und $\mathfrak{r}_{273^\circ} = 1{,}300$ gesetzt wurde.

Eine nur wenig geringere Widerstandszunahme als *Zn* zeigt polykristallines Magnesium nach den Messungen Kapitzas (22), zu deren Auswertung $\vartheta = 357^\circ$ und dementsprechend $\mathfrak{r}_{273^\circ} = 0{,}743$ gesetzt wurde.

Für Beryllium, das hexagonale Metall mit der im Mittel niedrigsten Widerstandsvermehrung, sind nur die $Be_\parallel$-Werte nach Grüneisen und Adenstedt (10) eingezeichnet, wobei sich die obere Kurve auf die Orientierung „$Be_{\parallel\parallel}$“ bezieht, in der der Meßstrom parallel zur Hauptachse (0001), das Magnetfeld parallel zu einer

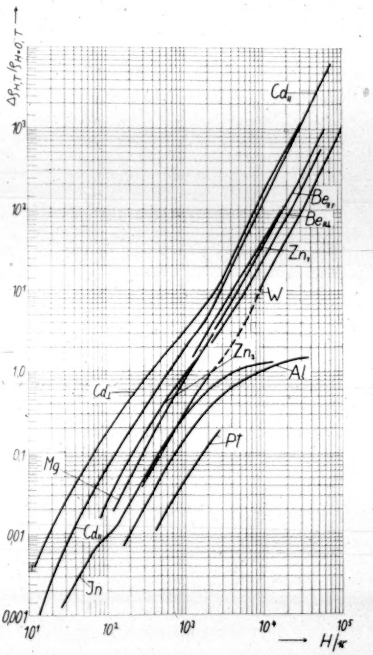


Abb. 14. Reduziertes Kohlersches Diagramm der relativen Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T} = f(H/\mathfrak{r})$ als Funktion des Quotienten magnetische Feldstärke H / reduziertes Widerstandsverhältnis $\mathfrak{r} = R_{T^\circ}/R_{\vartheta^\circ} = r\cdot\mathfrak{r}_{273}$ in doppelt logarithmischem Maßstab für verschiedene Metalle. $Cd_\parallel$ und $Cd_\perp$ mit $\Theta = 108^\circ$ nach eigenen, über alle Azimute gemittelten Messungen; mit der $Cd_\perp$-Kurve zusammenfallend die Werte von de Haas und van Alphen sowie Milner. Zn_1 mit $\Theta = 213^\circ$ nach Messungen von Lazarev, Nakhimowich und Parfenova, Zn_2 mit $\Theta = 213^\circ$ nach de Haas und van Alphen. $Be_{\parallel\parallel}$ und $Be_{\parallel\perp}$ mit $\Theta = 1000^\circ$ nach Grüneisen und Adenstedt. W mit $\Theta = 385^\circ$ und Al mit $\Theta = 400^\circ$ nach Justi und Scheffers, In mit $\Theta = 110^\circ$ nach Justi und Kramer, Pt mit $\Theta = 233^\circ$ nach Grüneisen und Adenstedt und Mg mit $\Theta = 357^\circ$ nach Kapitza.

der Nebenachsen [1000] verläuft, während die untere Kurve „$Be_{\parallel}$" sich auf $\mathfrak{i} \parallel [0001]$, $\mathfrak{h} \perp [1000]$ bezieht. Die Werte für polykristallines *Be* von Kapitza, die hiervon beträchtlich abweichen, sind nicht mit eingezeichnet, da ihm nicht entfernt so reines *Be* zur Verfügung stand wie Grüneisen, beträgt doch sein Wert für $r_{77^\circ} = 0{,}33$ rund das 3fache der Marburger Probe ($r_{77^\circ} = 0{,}0127$). Die Berechnung der Kohlerschen Kurve geschah nach Grüneisen mit $\theta = 1000$ und $r_{273^\circ} = 0{,}140$.

Betrachtet man die Kurven der hexagonalen Metalle in ihrem Verhältnis zu denen von ebenfalls eingezeichneten andern Metallen, so stellt man fest, daß es sich um eine geschlossene Gruppe von Kurven handelt, die 1. dicht nebeneinander liegen, die 2. keinerlei Anzeichen einer Widerstandssättigung zeigen, wie etwa die eingezeichneten *In*- und *Al*-Kurven, sondern 3. für große H/r-Werte merklich quadratisch anwachsen, und 4. wie Wolfram einen sehr hohen Betrag von $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ ergeben, viel höher als etwa die Edelmetalle. Es ist ferner bemerkenswert, daß sich die Widerstandszunahmen der hexagonalen Metalle bei konstantem H/r anscheinend nach der Größe des c/a-Verhältnisses ($Cd: c/a = 1{,}886$, $Zn: 1{,}856$, $Mg: 1{,}624$, $Be: 1{,}585$) ordnen. Ob es sich hierbei um einen inneren Zusammenhang handelt, kann erst diskutiert werden, wenn die Berechnung der θ-Werte, die in die Größe der Abszisse H/r eingehen, sicherer gestellt ist. Ebenso, wie wir früher festgestellt hatten, daß *Al* und *In* im reduzierten Kohlerdiagramm die Zugehörigkeit zu einem ausgeprägten Leitungstypus erkennen lassen, können wir jetzt dieselbe innere Übereinstimmung der hexagonalen zweiwertigen Metalle unter sich konstatieren und damit einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der von Justi und Scheffers (23) aufgestellten Typenlehre der metallischen Leitung erbringen.

7. Zusammenfassung

Der elektrische Widerstand von Kadmiumeinkristallen wurde im Temperaturbereich von 273 bis 4,22° abs unter der Einwirkung stärkster, zum Meßstrom transversaler Querfelder ($H_{max} = 37000$ Gauß) untersucht; dabei ergaben sich über 7 Größenordnungen variierende relative magnetische Widerstandsänderungen $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$, die minimal 0,04 Proz. maximal 600000 Proz. betragen. Die Messungen wurden unternommen, um den Mechanismus der elektrischen Leitung in hexagonalen Kristallen zu klären, die mit ihrer kristallographisch bedingten Widerstandsanisotropie einen komplizierteren Fall darstellen als die kubischen Metalle, deren Leitungsmechanismus vorher durch die Versuche von Justi, Kramer und Scheffers sowie deren Typenlehre der metallischen Leitung weitgehend aufgeklärt worden waren. Es wurde zunächst festgestellt, daß der normale Widerstand ($H = 0$) nicht mit T^4 oder T^5, sondern nur mit $\sim T^{2,5}$ fällt, so daß die Temperaturabhängigkeit nicht durch eine bekannte Formel mit einer konstanten charakteristischen Temperatur dargestellt werden kann. Die Widerstandsvermehrung infolge eines äußeren magnetischen Querfeldes wurde an 2 verschiedenen Kristallorientierungen gemessen, bei denen einmal die Stabachse bzw. der Meßstrom parallel zur hexagonalen Hauptachse [0001] („$Cd_{\parallel}$"), ein andermal senkrecht hierzu ($\mathfrak{h} \perp [0001]$, „$Cd_{\perp}$") stand. Es handelt sich hierbei um die bekannten reinsten, von Grüneisen und Goens hergestellten Einkristalle *Cd* 46, 47 und 54 der PTR. Die Widerstandsänderung wurde als Funktion der Temperatur, des Restwiderstandes, der kristallographischen Orientierung des Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ und dessen Betrag H gemessen. Die Meßergebnisse werden tabelliert und in Diagrammen veranschaulicht. Es zeigt sich u. a., daß die Widerstandszunahme von $Cd_{\perp}$ nahezu isotrop ist, d. h. nahezu unverändert bleibt, wenn man die Richtung $\mathfrak{h}$ des Querfeldes vom konstanten Betrag H in der Ebene senkrecht zur Stabachse $\parallel$ 0001 ändert, so daß $\mathfrak{h}$ nacheinander verschiedene Winkel mit den dreizähligen Nebenachsen bildet. Erst bei Heliumtemperaturen zeigen sich 6 flache Maxima und Minima. Dagegen ist die Widerstandsänderung von $Cd_{\perp}$ schon bei Zimmertemperatur stark anisotrop mit einem Anisotropiefaktor

$$a = (\Delta\varrho_{max} - \Delta\varrho_{min})/\Delta\varrho_{mittel} = 1{,}77;$$

für $\mathfrak{h} \perp$ zur Hauptachse [0001] zeigt sich ein tiefes Minimum, für $\mathfrak{h} \parallel [0001]$ ein Maximum der Widerstandszunahme. Der Anisotropiefaktor fällt merkwürdigerweise mit sinkender Temperatur, um nach einem Minimum bei Wasserstoffsiedetemperatur (20,4°) wieder stark zu wachsen, wobei sich die Polardiagramme durch Bildung neuer Minima in kristallographisch ausgezeichneten Richtungen reich gliedern. Bei 4,22° und 37 [kG] verhalten sich maximale zu minimaler Widerstandszunahme wie 24 : 1.

Die Abhängigkeit der Widerstandsvermehrung von Feldstärke und Temperatur bei gegebener kristallographischer Orientierung läßt sich kurz durch die Angabe beschreiben, daß sie annähernd der Kohlerschen Regel folgt und damit eine Funktion des Verhältnisses H/r darstellt ($r = R_T/R_{273} =$ Widerstandsverhältnis). Für kleine wie große H/r-Werte wächst $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ annähernd quadratisch, im Zwischengebiet langsamer. Verfestigt man einen

Cd-Kristall durch eine geringe Verformung, so bewirkt die Erhöhung des (isotropen) Restwiderstandes — bei konstantem Widerstandsverhältnis r verglichen — eine Vergrößerung des Anisotropiefaktors. Die merkwürdige Erscheinung des Anisotropieminimums am Wasserstoffsiedepunkt, die Anisotropievermehrung durch Verfestigung und der fast genau quadratische Anstieg von $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T} = \tilde{\mathfrak{f}}(H)$ im Heliumgebiet werden einheitlich durch eine heuristische Vorstellung miteinander konkurrierender Anisotropiequellen erklärt, von denen eine mit der Schallgeschwindigkeitsanisotropie (Streuzeitanisotropie), eine andere mit der Bindungsanisotropie der Leitungselektronen identifiziert wird, wie sie früher von uns einzeln an *Na* bzw. *W* nachgewiesen worden waren. Das reduzierte Kohlersche Diagramm der über alle Azimute gemittelten Widerstandszunahmen

$$\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T} = \tilde{\mathfrak{f}}(H/\mathfrak{r})$$

($\mathfrak{r} = R_T/R\theta$, θ = charakteristische Temperatur) bietet die Möglichkeit, sämtliche Meßwerte bei allen Temperaturen, Feldstärken und Restwiderständen für verschiedene Metalle unter weitgehender Eliminierung ihrer kalorischen Unterschiede in einem einzigen Diagramm zu vergleichen. Die Kurven der zweiwertigen hexagonalen Metalle liegen hierin dicht beieinander und bilden gegenüber anderen Metallen eine offensichtlich in sich geschlossene Gruppe; so gelangt man zu einer erneuten Bestätigung der Typenlehre der metallischen Leitung von Justi und Scheffers [23]. Die Metallgruppe zeigt innerlich zusammenhängende, theoretisch erklärbare Erscheinungen, wie gleichzeitige Abweichungen von der Nernst-Mathiessenschen und der Kohlerschen Regel, absolut sehr hohe Widerstandszunahmen sowie angenäherte Feld- und Temperaturunabhängigkeit des Anisotropiefaktors für hohe H/r-Werte. Die Widerstandszunahmen ordnen sich im reduzierten Kohlerdiagramm in der Reihenfolge der c/a-Werte der Kristallgitter, so daß *Cd* für gegebene $H/\mathfrak{r}$-Werte von allen Metallen die höchste Widerstandszunahme aufweist. Die Bedeutung der Zweiwertigkeit und des c/a-Verhältnisses für den Mechanismus der Elektrizitätsleitung werden erörtert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir wiederum für die Leihgabe des großen Boasmagneten, einer Rechenmaschine sowie Bereitstellung einer technischen Hilfskraft zu danken. Herr Reg.-Rat Dr. Goens hat uns dankenswerterweise seine *Cd*-Kristalle zur Verfügung gestellt. Herrn Dr. B. Heß danken wir für die röntgenographische Kristallorientierung und Herrn Dozent Dr. M. Kohler für anregende Diskussionen.

8. Literaturverzeichnis

1) E. Justi und H. Scheffers, Physik. Zeitschr. **37**, 383 u. 475, 1936 (*An*).
2) E. Justi und H. Scheffers, Physik. Zeitschr. **37**, 700, 1936; **38**, 981, 1937 (*W*).
3) E. Justi und H. Scheffers, Physik. Zeitschr. **39**, 105, 1938 (*Al*).
4) E. Justi und H. Scheffers, Physik. Zeitschr. **39**, 591, 1938 (*Pb*).
5) E. Justi und A. Foroud, Physik. Zeitschr. **40**, 501, 1939 (*Mo*).
6) E. Justi und J. Kramer, Physik. Zeitschr. **41**, 105, 1940 (*Na*).
7) E. Justi und J. Kramer, Physik. Zeitschr. **41**, 113, 1940 (*In*).
8) E. Justi und J. Kramer, Physik. Zeitschr. **41**, 197, 1940 (*Ba*).
9) E. Grüneisen und H. Adenstedt, Ann. d. Phys. **29**, 597, 1937 (*W*).
10) E. Grüneisen und H. Adenstedt, Ann. d. Phys. **31**, 714, 1938 (*Cu, Ag, Pt, W, Be*).
11) N. F. Mott und Jones, Theory of properties of metals and alloys, Oxford 1937, S. 119 120.
12) W. J. de Haas und P. M. van Alphen, Comm. Leiden Nr. 225a.
13) C. J. Milner, Proc. Roy. Soc. London **160**, 207, 1937.
14) E. Grüneisen und E. Goens, Zeitschr. f. Phys. **29**, 141, 1924 (*Cd* und *Zn*).
15) E. Grüneisen und E. Goens, Zeitschr. f. Phys. **26**, 250, 1924 (*Cd* und *Zn*).
16) E. Grüneisen und E. Goens, Ann. d. Phys. **14**, 164, 1932.
17) E. Grüneisen und E. Goens, Zeitschr. f. Phys. **26**, 235, 1924 (*Cd* und *Zn*).
18) B. G. Lazarev, N. M. Nakhimovich und E. A. Parfenova, C. R. Moskau (N. S.) **24**, 855, 1939, Nr. 9 (*Cd* und *Zn*).
19) M. Kohler, Physik. Zeitschr. **39**, 9, 1938 (*W*).
20) M. Kohler, Ann. d. Phys. **36**, 227, 1939 (*Cd* und *Zn*).
21) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **16**, 530, 1933.
22) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London **123**, 292, 1929.
23) E. Justi und H. Scheffers, Metallwirtsch. **17**, 1357, 1938.
24) W. Meißner, Zeitschr. f. Phys. **38**, 647, 1926.

Berlin-Charlottenburg, im Juni 1940.

(Eingegangen 19. Juni 1940)

Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich 10 h 50 min.

Die Zahlen der Spalte 2 geben an, um wieviel in 10^{-9} des Wertes der Betrag der ausgestrahlten Frequenz vom Sollwert 1000,000000 Hz abweicht. Die Abweichung wurde mittels der Quarzuhren der Reichsanstalt bestimmt.

1	2	1	2
Tag	1940 Mai	Tag	1940 Mai
1.	—	17.	+ 7
2.	—	18.	+ 4
3.	+ 4	19.	—
4.	+ 4	20.	— 5
5.	—	21.	— 5
6.	+ 22	22.	+ 5
7.	— 1	23.	+ 2
8.	+ 1	24.	— 1
9.	— 3	25.	+ 4
10.	—	26.	—
11.	+ 2	27.	— 7
12.	—	28.	+ 1
13.	—	29.	— 1
14.	+ 7	30.	— 3
15.	+ 8	31.	+ 4
16.	+ 12		

Berlin-Charlottenburg, den 4. Juni 1940.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Abt. H.

Im Auftrage:

A. Scheibe, U. Adelsberger.

Zerreiben von Makromolekülen

Versuch einer Erklärung der depolymerisierenden Wirkung von Ultraschallwellen

Von Gerhard Schmid

Einleitung

Es ist oft beobachtet worden[1]), daß intensiver Ultraschall oder auch intensiver Hörschall nahe der oberen Hörgrenze die Viskosität von Lösungen hochpolymerer Substanzen wie Stärke, Gummiarabikum, Gelatine, Agar-Agar usw. herabsetzt. Diese Viskositätsabnahme wurde meist als Depolymerisation der gelösten hochpolymeren Moleküle[1]) gedeutet. Es war allerdings ursprünglich nicht sicher, ob diese Erscheinung auch wirklich auf die Ultraschallschwingungen selbst zurückzuführen ist, oder ob nicht die im intensiven Ultraschallfeld normalerweise auftretenden Sekundäreffekte der Hohlraumbildung (Kavitation), Sauerstoffaktivierung oder Wärmeentwicklung an dem Abbau bzw. Viskositätsrückgang schuldig waren. Außerdem war bei den verwendeten, chemisch meist ziemlich schlecht definierbaren Substanzen auch nicht auszumachen, ob bei dem Abbau von Kolloidteilchen wirklich chemische Hauptvalenzen zerrissen werden, ja es war sogar in vielen Fällen zweifelhaft, ob die Viskositätsabnahme überhaupt auf eine Teilchenzerkleinerung zurückzuführen war, oder ob man es dabei nicht vielmehr mit Thixotropie, also nur mit einer Beeinflussung der Lösungsstruktur durch den Ultraschall zu tun hatte. In neuester Zeit[2]) ist jedoch durch Ausschluß der Sekundäreffekte des Ultraschalls und durch Verwendung anderer, geeigneterer Substanzen wie Polystyrol, Polyakrylsäureester, Nitrozellulose usw., deren chemische Konstitution besser erforscht ist, und die aus Fadenmolekülen aufgebaut sind, sichergestellt worden, daß bei der Ultraschalldepolymerisation wirklich C—C-Bindungen zerrissen werden können, und daß es die Ultraschallschwingungen des Mediums selbst sind, die diese Wirkung ausüben.

Wir stehen also vor der Tatsache, daß durch rein mechanische Schwingungen, in die eine Lösung versetzt wird, chemische Bindekräfte des gelösten Stoffes überwunden werden können, und wir wollen im folgenden versuchen, diese merkwürdige Erscheinung auf molekulartheoretischer Grundlage zu deuten. An sich ist die Möglichkeit des Zerreißens von C—C-Bindungen auf rein mechanischem Wege natürlich nichts neues; man kann ja z. B. Diamant mechanisch pulverisieren. Außerdem haben H. Staudinger und Mitarbeiter[3]) schon früher gefunden, daß man die

1) A. Szent-Györgyi, Nature (London) **131**, 278, 1933; A. Szalay, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **164**, 234, 1933; E. W. Flosdorf und L. A. Chambers, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 3051, 1933; O. Kimura, Journ. Chem. Soc. Japan **56**, 842, 1935; E. Heymann, Trans. Faraday Soc. **31**, 846, 1935; S. Brohult, Nature (London) **140**, 805, 1937; E. Thieme, Physik. Zeitschr. **39**, 384, 1938; H. Freundlich und D. W. Gillings, Trans. Faraday Soc. **34**, 649, 1938; **35**, 319, 1939.

1) Streng genommen handelt es sich bei diesen, wie bei den im folgenden besprochenen Substanzen nicht immer um hochpolymere im eigentlichen Sinn, sondern allgemein um Makromoleküle. Es wäre also im Anschluß an die Bezeichnungen von Staudinger besser, allgemein von einem „Abbau der Makromoleküle" und nicht von einer „Depolymerisation hochpolymerer Moleküle" zu sprechen. Da jedoch in der bisherigen Ultraschallliteratur ausschließlich die letztere Ausdrucksweise üblich war, so ist sie trotz ihrer Unexaktheit in der vorliegenden Arbeit mitverwendet worden.

2) G. Schmid und O. Rommel, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **18**, 5, 97, 1939.

3) H. Staudinger und W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1159, 1934; H. Staudinger und E. Dreher, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1091, 1936.

Fadenmoleküle des Polystyrols und der Zellulose durch Vermahlen in der Kugelmühle oder durch Erzeugung extrem großer Turbulenz in den Lösungen zerbrechen kann. Für eine theoretische Behandlung haben jedoch die Ultraschallschwingungen vor der Turbulenz den großen Vorzug, daß man bei ihnen die tatsächliche Bewegung der schwingenden Flüssigkeitsteilchen und unter Umständen auch der gelösten Teilchen berechnen kann.

Ältere Deutungsversuche

Es liegt nun bereits ein Erklärungsversuch von A. Szalay[1]) vor, der zunächst besprochen werden muß. Man kann verhältnismäßig einfach von der Intensität J der Schallwellen in einer Flüssigkeit, die sich kalorimetrisch näherungsweise bestimmen läßt, auf die Geschwindigkeitsamplitude V_0 der schwingenden Flüssigkeitsteilchen schließen, denn es ist

$$J = \frac{d_0 \cdot c}{2} V_0^2 , \qquad (1)$$

worin d_0 die Dichte des Mediums und c die Schallgeschwindigkeit ist. Die Intensität des Ultraschalls bei voll erregtem Quarz in der Anordnung, wie sie bei Depolymerisationsversuchen normalerweise zur Anwendung kam, ist ungefähr gleich 10 W/cm², wie Szalay selbst kalorimetrisch mißt, wie W. T. Richards[2]) schon früher kalorimetrisch gefunden hatte, und wie auch nach Messungen in unserem Institut bestätigt werden kann. Wenn auch diese Messungen nicht sehr genau sind, so besteht über die Größenordnung von 10 W/cm² kein Zweifel. Da nun die Dichte der in Frage kommenden Flüssigkeiten etwa gleich 1 und die Schallgeschwindigkeit etwa gleich 1200 m/sec gesetzt werden kann, so berechnet sich daraus eine Geschwindigkeitsamplitude der schwingenden Teilchen von etwa 40 cm/sec[3]).

Szalay vergleicht nun diese Geschwindigkeit der Flüssigkeitsteilchen infolge der Ultraschallschwingungen mit der Geschwindigkeit derselben Teilchen infolge der Wärmebewegung und findet, daß die Schallbewegung bei gewöhnlichen Molekülen so gering ist, daß sie neben der Wärmebewegung nicht in Betracht kommen kann. Bei den Kolloidteilchen dagegen, deren Wärmebewegung infolge ihrer großen Masse sehr viel langsamer ist und beträchtlich unter 40 cm/sec liegen kann, wird die Beschallung unter Umständen gleichbedeutend mit einer Geschwindigkeitssteigerung auf ein vielfaches. Szalay betrachtet nun diese Geschwindigkeitssteigerung der Kolloidteilchen durch Beschallung als Ursache der depolymerisierenden Wirkung. Die hochpolymeren Moleküle nehmen durch diese Geschwindigkeitssteigerung eine viel größere kinetische Energie auf als die Moleküle des Lösungsmittels, und diese Schwingungsenergie soll sich dann auf vorläufig noch unbekannte Weise in die Aktivierungsenergie der Depolymerisation verwandeln. Die Kolloidteilchen erwärmen sich gewissermaßen für sich, ohne das Dispersionsmittel, auf eine Temperatur, bei der die hochpolymere Bindung zerfällt.

So interessant dieser Deutungsversuch Szalays ist, so ist ihm doch ein grundsätzliches Bedenken entgegenzuhalten. Zunächst wäre die Frage näher zu untersuchen, ob die Kolloidteilchen überhaupt die Schallschwingungen der Flüssigkeit voll mitmachen, oder ob sie nicht etwa infolge ihrer großen Trägheit praktisch ruhen oder nur sehr viel kleinere Schwingungen ausführen. Wir werden im folgenden sehen, daß die Trägheit eines einzelnen Makromoleküls zu klein ist, um gegen die Reibungskräfte des schwingenden Mediums standhalten zu können; die Kolloidteilchen werden also, wenigstens solange sie einzeln für sich frei beweglich sind, von der Flüssigkeit mitgeschwemmt und machen, wie Szalay angenommen hat, die Schallschwingungen im wesentlichen mit. Aber gerade deshalb, weil sie die Bewegungen nur mitmachen und nicht für sich selbständig ausführen, kann man von dieser Erhöhung der kinetischen Energie der Teilchen keine Depolymerisationen, ähnlich wie bei einer Temperaturerhöhung, erwarten; denn dafür kommt es auf die Relativbewegung der Teilchen gegen die umgebende Flüssigkeit an. Gewiß ist die kinetische Energie der Kolloidteilchen im Ultraschallfeld ungewöhnlich groß, man erreicht jedoch eine solche große kinetische Energie viel einfacher dadurch, daß man die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 40 cm/sec in beliebiger Richtung bewegt. Dadurch müßte dann konsequenterweise ebenfalls Depolymerisation eintreten. Denn die Tatsache, daß bei der Schallbehandlung die Richtung der Flüssigkeitsströmung dauernd wechselt, ist für die Energieaufnahme nebensächlich und spielt in der Auffassung Szalays ohnehin keine Rolle; im Gegenteil werden die bei Ultraschallbehandlung auftretenden, ziemlich hohen Beschleunigungen von ihm ausdrücklich zur Erklärung nicht in Anspruch genommen. In der Ultrazentrifuge, in der Beschleunigungen von derselben Größenordnung erzeugt werden können, sind ja bisher auch noch keine Depolymerisationen beobachtet worden.

1) A. Szalay, Physik. Zeitschr. **35**, 293, 1934.
2) W. T. Richards, Proc. Nat. Acad. Sci. **17**, 611, 1931.
3) Bei Szalay wohl durch ein Versehen zu 400 cm/sec angegeben.

Auch ein späterer Erklärungsversuch von E. Thieme[1]) kann aus ähnlichen Gründen nicht befriedigen. Thieme geht im Anschluß an Szalay ebenfalls von der hohen kinetischen Energie aus, die den Kolloidteilchen im Ultraschallfeld erteilt wird, und nimmt an, daß dadurch die Zusammenstöße heftiger würden als ohne die Einwirkung der Ultraschallwellen und zu Zertrümmerungen der Molekülaggregate führen könnten. Auch gegen diese Erklärung, die ja auf derjenigen von Szalay aufbaut, gilt derselbe Einwand: Die Kolloidteilchen bewegen sich durch die Einwirkung des Ultraschalls, dessen Wellenlänge verglichen mit den Dimensionen der Kolloidteilchen sehr groß ist, zur gleichen Zeit und am gleichen Ort alle, mitsamt dem Lösungsmittel, in ein und derselben Richtung, so daß also dadurch eine Erhöhung der Stoßwirkung nicht zustande kommen kann.

Es soll nun im folgenden ein neuer Versuch zur Erklärung der depolymerisierenden Wirkung des Ultraschalls erörtert werden, der sich auf die Vorstellung gründet, daß die Makromoleküle durch die Reibungskräfte der Flüssigkeit rein mechanisch auseinandergezogen und gewissermaßen zerrieben werden.

Neuer Versuch zur Erklärung der Ultraschalldepolymerisation

Bevor wir auf die Frage eingehen, inwieweit die Makromoleküle oder Kolloidteilchen die Bewegung des schwingenden Dispersionsmittels überhaupt mitmachen, wollen wir erst einmal abschätzen, wie groß die Reibungskräfte maximal werden können, bzw. ob sie überhaupt ausreichen können, eine chemische C—C-Bindung zu lösen.

Dazu betrachten wir ein einzelnes, fadenförmiges Molekül ohne Verzweigung, z. B. ein Polystyrolmolekül[2] vom Polymerisationsgrad 1000, in irgendeinem Lösungsmittel und wollen uns in einem Gedankenexperiment vorstellen, dieses Molekül sei an seinem einen Ende festgehalten, so daß es die schwingende Bewegung des schallführenden Lösungsmittels nicht mitmachen kann, daß es vielmehr nur wie ein an einem Ende eingeklemmter Faden von der schwingenden Flüssigkeit dauernd hin- und hergezerrt wird. Die Flüssigkeit schwinge dabei mit der Geschwindigkeitsamplitude 40 cm/sec. Dann wird also vorübergehend an dem Molekül die maximale Kraft $40\,\varrho$ zerren, wenn ϱ der Reibungskoeffizient des Moleküls ist.

Dieser Reibungskoeffizient läßt sich nun, wenn auch nicht genau berechnen, so doch mit Hilfe der Stokesschen Formel, deren Brauchbarkeit auch in molekularen Dimensionen sich vielfach erwiesen hat, einigermaßen abschätzen. Bleiben wir, um zu zahlenmäßigen Vorstellungen zu kommen, bei unserem fadenförmigen Polystyrolmolekül vom Polymerisationsgrad 1000, so stellt dieses räumlich eine lange Kohlenwasserstoffkette dar, an deren jedem zweiten Kohlenstoffatom ein Benzolring hängt, der noch durch eine Solvathülle verdickt ist.

$$\cdots CH_2\text{—}CH\text{—}CH_2\text{—}CH\text{—}CH_2\text{—}CH\text{—}CH_2\cdots$$

Um nun zu einer Abschätzung des Reibungskoeffizienten dieses Gebildes zu kommen, ersetzen wir es durch einen reibungslosen Faden, an dem in regelmäßigen Abständen in beliebiger Orientierung zur Achse 1000 Kugeln vom Radius 3 Å (Radius des Benzolrings) hängen. Wir vernachlässigen die gegenseitige Beeinflussung dieser benachbarten Kugeln bei einem Strömungsvorgang, berechnen also die gesamte Reibungskraft einfach als Summe der einzelnen Kräfte, die an den 1000 Kugeln nach der bekannten Stokesschen Formel angreifen[3]). Der Reibungskoeffizient ergibt sich dann zu

$$\varrho = 6\pi\eta r \cdot 1000 = 6 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{g\ sec^{-1}},$$

1) E. Thieme, Physik. Zeitschr. **39**, 389, 1938.

2) Daß sich praktisch nur verzweigte Polystyrolmoleküle herstellen lassen, ist für unsere Betrachtung natürlich belanglos.

3) Die Idealisierung der Fadenmoleküle zu Rotationsellipsoiden, wie sie sonst meist zur Gewinnung eines rechnerischen Ansatzes vorgenommen wird, scheint mir die Moleküle in Form und Oberfläche allzusehr zu glätten und deshalb zu kleine Reibungskoeffizienten zu liefern. Andererseits liefert die obige, natürlich ebenso behelfsmäßige Idealisierung einen etwa 5mal größeren Wert, der wahrscheinlich zu hoch liegt. Wir bevorzugen diesen größeren Wert vor allem deshalb, weil der Reibungskoeffizient ϱ in unsere Rechnung multipliziert mit der Geschwindigkeitsamplitude Γ_0 eingeht, die wir andererseits sicher zu klein an-

wenn wir die innere Reibung der Lösungsmittel zu 10^{-2} g cm^{-1} sec^{-1} einsetzen. Die Reibungskraft R bei einer Relativgeschwindigkeit der Flüssigkeit gegen das Molekül von 40 cm/sec ergibt sich zu

$$R = 40\,\varrho = 2{,}3 \cdot 10^{-4}\ \text{Dyn}.$$

Diese Kraft liegt nun in der Tat in der Größenordnung der chemischen Bindekräfte. Aus dem spektroskopisch feststellbaren Potentialverlauf für die C—C-Bindung ist zu ersehen, daß beim Lösen dieser Bindung die gesamte Dissoziationsarbeit mit ziemlich gleichbleibender Kraft über eine Strecke von 1 Å geleistet werden muß. Wirkt die eben berechnete Kraft über eine Strecke von 1 Å, so leistet sie eine Arbeit von $2{,}3 \cdot 10^{-12}$ Erg, oder auf molare Dissoziationswärme umgerechnet von 33 kcal; die Dissoziationsenergie der C—C-Bindung beträgt 71 kcal.

Wenn auch auf diese Zahlen kein besonderer Wert gelegt werden soll, so dürfte aus dieser Betrachtung doch deutlich genug hervorgehen, daß die Reibungskräfte im Ultraschallfeld ausreichen, um ein festgehaltenes, einigermaßen langes Polystyrolmolekül zu zerreißen oder doch mindestens stark zu lockern. Durch Überlagerung der Wärmeschwingungen wird natürlich eine Spaltung auch dann zustande kommen können, wenn die Lockerung oder Dehnung der C—C-Bindung durch die Reibungskräfte allein dafür nicht ausreichen würde. Auch braucht das Makromolekül nicht unbedingt ein völlig unverzweigter Faden zu sein, wie wir beispielshalber vorausgesetzt haben. Notwendig ist nur, daß sich die vielen Reibungskräfte, die an den einzelnen Atomgruppen angreifen, zu einer Gesamtkraft aufsummieren können, die nur auf eine einzelne oder jedenfalls auf verhältnismäßig wenige Bindungen wirkt, ähnlich wie sich die Summe aller Zugkräfte an einer Kette auf ein einzelnes Kettenglied auswirkt. Dies kann natürlich auch bei verzweigten oder sogar mäßig vernetzten Ketten möglich sein. Die Aussichten auf eine Depolymerisation werden aber danach um so geringer, je mehr sich das Kolloidteilchen der Kugelform nähert, wie es ja auch tatsächlich beobachtet wird.

Lassen wir nun aber die in Wirklichkeit natürlich nicht erfüllte Voraussetzung unseres Gedankenexperiments, nämlich die Annahme, daß das Molekül festgehalten werde und die Schwingungsbewegungen der Flüssigkeit nicht mitmache, fallen, so müssen wir uns jetzt die Frage vorlegen, ob nicht vielleicht das Molekül, auch wenn wir es nicht mehr festhalten, infolge seiner Trägheit von selbst praktisch in Ruhe bleibt, oder ob es infolge der Reibungskräfte von der Flüssigkeit mitgeschleppt wird und die Schwingungen der Flüssigkeit ganz oder doch zum größten Teil mitmacht. Genauer gesprochen: Wir müssen aus dem Größenverhältnis von Trägheit und Reibungskraft ausrechnen, welche Bewegung das frei bewegliche Teilchen in der schwingenden Flüssigkeit tatsächlich ausführt, insbesondere, welche Relativgeschwindigkeiten des Teilchens gegenüber der Flüssigkeit dabei auftreten.

Um diese Frage zu beantworten, bedenken wir, daß die Makromoleküle auch in ihren längsten Abmessungen immer sehr klein sind im Vergleich zur Wellenlänge des Ultraschalls in der Flüssigkeit[1]). Wir betrachten nun ein Makromolekül, das durch die Reibung des schwingenden Lösungsmittels hin- und herbewegt werde. Wir setzen der Einfachheit halber voraus, daß die Lösung mit ebenen Ultraschallwellen

gesetzt haben. Die Intensitätsverteilung im intensiven Ultraschallfeld unmittelbar vor einer schwingenden Quarzplatte ist nämlich sehr ungleichmäßig. Sie schwankt oft an benachbarten Punkten um mehr als eine Zehnerpotenz (nach unveröffentlichten Messungen). Für das Zerreißen der Makromoleküle kommt es in unserer Theorie eigentlich auf die Stellen maximaler Intensität an. Wenn wir also die mittlere Intensität zur Berechnung von V_0 verwenden, so liegt unser Wert (40 cm/sec) zu niedrig. Die Reibungskraft $R = \varrho V_0$ setzt sich also aus dem wahrscheinlich zu groß geschätzten ϱ und dem zu klein geschätzten V_0 zusammen, so daß sich die beiden Unsicherheiten entweder herausheben oder doch mindestens nicht steigern.

Der mit der Ultrazentrifuge von R. Signer (Helv. Chim. Acta **17**, 59, 335 und 726, 1934) experimentell bestimmte Wert des Reibungskoeffizienten von Polystyrolmolekülen läßt sich für unsere Zwecke nicht verwenden, da er offenbar durch einen besonderen Mechanismus der Knäuelung oder des Gleitens der Moleküle zustande kommt und bis heute noch nicht sicher erklärt werden kann. Eine Übertragung dieses im statischen Schwerefeld gemessenen Wertes auf unser hochfrequentes Wechselfeld würde sicher zu Fehlschlüssen führen.

Da die Wellenlänge des Ultraschalls mindestens einige Millimeter, die Länge der Molekülfäden aber höchstens 1 μ beträgt, so braucht auf irgendwelche Unregelmäßigkeiten der Flüssigkeitsströmung infolge von Kompression oder Dilatation der Flüssigkeit durch die Schallwellen über die ganze Molekülläge keine Rücksicht genommen zu werden. Ebenso ist die Anwendung der eigentlich nur für stationäre Vorgänge gültigen Stokesschen Formel berechtigt, solange

$$r^2 \ll \frac{2\,\eta}{\omega\, d_0}$$

bleibt, was für unsere Betrachtung erfüllt ist. Die Bedeutung der Buchstaben und ihre Größenordnung in unseren Anwendungen sind folgende:

r = Radius der Kugel = 10^{-8} cm
η = Zähigkeit des Lösungsmittels = 10^{-2} g cm^{-1} sec^{-1}
d_0 = Dichte des Lösungsmittels = 1 g cm^{-3}
ω = Kreisfrequenz des Ultraschalls = 10^6 sec^{-1}.

Vgl. dazu z. B. O. Brandt, H. Freund und E. Hiedemann, Koll.-Zeitschr. **77**, 104, 1936, oder H. A. Lorentz, Vorlesungen über theoretische Physik an der Universität Leyden, Bd. 2.

1) Vgl. Anm. 3 auf S. 328.

behandelt werde, so daß das Teilchen also immer in derselben räumlichen Richtung lineare Schwingungen ausführe. Bezeichnen wir dann mit v_K die Geschwindigkeit des Kolloidteilchens oder Makromoleküls, mit v_0 diejenige der umgebenden Flüssigkeitsteilchen, mit $v_r = (v_K - v_0)$ die Relativgeschwindigkeit des Teilchens gegenüber dem umgebenden Lösungsmittel, mit m_K seine Masse, mit ϱ seinen Reibungskoeffizienten, mit ω die Kreisfrequenz des Ultraschalls und mit t die Zeit, so wird die Bewegung des Kolloidteilchens durch die Kräftegleichung

$$m_K \frac{dv_K}{dt} + \varrho v_r = 0 \qquad (2)$$

bestimmt, die zusammen mit der Gleichung der Schwingungsbewegung der Flüssigkeit:

$$v_0 = V_0 e^{i\omega t} \qquad (3)$$

zu den Bewegungsgleichungen des Kolloidteilchens und damit zur Lösung unserer Frage führt. V_0 bedeutet darin die Geschwindigkeitsamplitude der schwingenden Flüssigkeitsteilchen. Diese Gleichungen sind, wenn auch in etwas anderer Form und Zielsetzung bereits früher von verschiedener Seite[1]) behandelt worden, so daß wir auf eine Wiedergabe der Zwischenrechnungen hier verzichten und sofort die uns interessierenden Ergebnisse herausstellen können.

Vor allem interessiert uns die Phasenverschiebung q, mit der das Kolloidteilchen in seiner Schwingungsbewegung hinter der umgebenden Flüssigkeit nachhinkt und die Geschwindigkeitsamplitude V_r der Relativbewegung des Teilchens gegenüber dem flüssigen Medium. Für diese beiden Größen erhält man durch eine einfache Rechnung:

$$\operatorname{tg} q = \frac{m_K \omega}{\varrho} \qquad (4)$$

und

$$V_r = \frac{\frac{m_K \omega}{\varrho}}{\sqrt{1 + \left(\frac{m_K \omega}{\varrho}\right)^2}} \cdot V_0 = V_0 \sin q \qquad (5)$$

Solange $\frac{m_K \omega}{\varrho} \ll 1$ ist, können wir auch mit guter Näherung schreiben

$$q = \frac{m_K \omega}{\varrho} \qquad (6)$$

und

$$V_r = \frac{m_K \omega}{\varrho} V_0 . \qquad (7)$$

Wenden wir dieses Ergebnis wieder auf ein Polystyrolmolekül vom Polymerisationsgrad 1000 an. Die Masse dieses Moleküls ist $m_K = 1{,}7 \cdot 10^{-19}$ g, den Reibungskoeffizienten haben wir oben mit $\varrho = 6 \cdot 10^{-6}$ g/sec abgeschätzt und die Ultraschallfrequenz setzen wir, entsprechend den bei 284 kHz ausgeführten Versuchen von G. Schmid und O. Rommel mit $1{,}8 \cdot 10^6$ sec^{-1} ein. Dann wird

$$\frac{m_K \omega}{\varrho} = 5 \cdot 10^{-8} ,$$

also eine sehr kleine Zahl. Setzen wir wieder $V_0 = 40$ cm/sec, so wird die maximale Geschwindigkeit, die das frei bewegliche Polystyrolmolekül relativ zur Flüssigkeit darnach aufweisen würde, von der Größenordnung $V_r = 10^{-6}$ cm/sec und die maximale Relativverschiebung sogar nur von der Größenordnung $A_r = \frac{V_r}{\omega} = 10^{-12}$ cm.

Es hat keinen Sinn, so kleinen Verschiebungen überhaupt noch eine Realität beizumessen, denn die Gültigkeit dieser Rechnungen ist ja durch die Größe der gewöhnlichen Molekülabstände (10^{-8} cm) begrenzt. Da bei einem ausgestreckten, fadenförmigen Molekül sowohl m_K als ϱ proportional mit der Kettenlänge wächst, ist diese Rechnung außerdem von der Größe des Moleküls unabhängig.

Das Ergebnis unserer Betrachtung ist also ganz eindeutig: Fadenförmige Moleküle beliebiger Länge werden, wenn sie frei beweglich in einer Flüssigkeit dispergiert sind, von der schwingenden Flüssigkeit vollkommen mitgenommen. Die Reibungskräfte, die bei einem festgehaltenen Molekül zur Lösung von chemischen

1) P. Debye, Journ. chem. Phys. **1**, 13, 1933; O. Brandt, H. Freund und E. Hiedemann, Koll.-Zeitschr. **77**, 103, 1936; Zeitschr. f. Phys. **104**, 511, 1937; J. J. Hermans, Phil. Mag. (7) **25**, 426, 1938; **26**, 674, 1938.

Gegen die obige Kräftegleichung (2), die von Debye verwendet wurde, ist später von J. J. Hermans eingewendet worden, daß nach ihr die Trägheitswirkung des Teilchens nicht verschwindet, wenn die Dichte des Teilchens gleich derjenigen des Lösungsmittels ist. Hermans führt daher noch ein Korrekturglied in die Gleichung ein, um dieses Verschwinden zu erreichen. Nun ist es aber für die folgenden Betrachtungen, in denen keine streng quantitativen Auswertungen vorgenommen werden, ziemlich belanglos, ob die Korrektur angebracht wird oder nicht, so daß wir aus Gründen der Einfachheit der unkorrigierten Formel (2) den Vorzug geben. Bei strengerer Rechnung nach Hermans müßte die Masse m_K der Kolloidteilchen im Zähler unserer nachfolgenden Gleichung (5) ersetzt werden durch die scheinbare Masse $m_K - d_0 \Phi_K$ (Φ_K = Volumen des Kolloidteilchens, d_0 = Dichte des Lösungsmittels), während im Nenner unter dem Wurzelzeichen die wirkliche Masse m_K unverändert stehenbleiben müßte. Auch der Ausdruck für die Phasenverschiebung würde etwas komplizierter. Es ist immerhin zu beachten, daß es für die Relativbewegung der Teilchen gegen die Flüssigkeit in erster Linie auf den Dichteunterschied zwischen Teilchen und Lösungsmittel bzw. auf die scheinbare Masse der Teilchen ankommt und nicht auf die absolute, mit der wir im Nachfolgenden einfachheitshalber rechnen.

Bindungen ausreichen, verschwinden bei einem frei beweglichen Molekül vollständig.

Nun haben wir es aber bei den Lösungen, mit denen bisher Ultraschalldepolymerisationen gefunden worden sind, weder mit starr festgehaltenen noch mit vollkommen frei beweglichen Molekülen zu tun, so daß unsere beiden bisherigen Voraussetzungen nur Extremfälle darstellen, die in Wirklichkeit nie auftreten. Vielmehr beschränkt sich die Ultraschalldepolymerisation nach allen bisherigen Erfahrungen gerade auf solche Substanzen und Konzentrationen, in denen sich die Moleküle gegenseitig in ihrer Beweglichkeit behindern und ineinander verwickeln. War es früher schon sehr auffällig, daß die Ultraschalldepolymerisation nur an solchen Substanzen (Gelatine, Stärke, Gummiarabikum, Agar-Agar) gefunden wurde, die eine ausgesprochene Neigung zur Gel- und Gallertbildung zeigen, so haben systematische Untersuchungen von Freundlich und Gillings (l. c.) erst neuerdings wieder ergeben, daß die zähigkeitserniedrigende Wirkung des Ultraschalls nur in solchen Lösungen gefunden wird, die Strukturviskosität zeigen. Strukturviskosität und Gelbildung treten aber nur bei Teilchenbehinderung auf. E. Thieme (l. c.) hat ferner gefunden, daß die Ultraschalldepolymerisation in sehr kleinen Konzentrationen, wo die Moleküle noch mehr oder weniger frei beweglich sind, sowie in sehr großen Konzentrationen, wo sich allmählich schon ein festes Gelgerüst bildet, geringer ist, daß sie vielmehr ein Maximum aufweist bei einer Konzentration, die zwischen diesen beiden Extremen liegt, bei der sich also die Teilchen schon gegenseitig behindern, aber noch kein starres Gelgerüst aufbauen. H. Staudinger[1]) hat ausführlich dargetan, daß schon in sehr verdünnten Lösungen hochmolekularer Stoffe der Wirkungsbereich der gelösten Fadenmoleküle größer ist als das zur Verfügung stehende Volumen der Lösung. Solche Lösungen, in denen sich die langen Moleküle bereits gegenseitig behindern, aber noch kein eigentliches Gel bilden, nennt er „Gellösungen". Diese Gellösungen stehen zwischen den „Sollösungen", in denen die Moleküle frei beweglich sind, und den Gelen, in denen die Beweglichkeit der langen Moleküle vollständig unterbunden ist. Nach allen bisherigen Erfahrungen ist die Ultraschalldepolymerisation immer an Substanzen und in Konzentrationen gefunden worden, die sich ungefähr mit dem Bereich der Gellösungen decken. Auch die starken Depolymerisationen an ausgesprochen linearkolloiden Lösungen sind von G. Schmid und O. Rommel (l. c.) in der Konzentrationsgegend der Gellösungen gefunden worden, in der sich die Molekülfäden aus Platzmangel vielfältig ineinander verwickeln müssen[1]).

Wir fragen uns nun, ob diese Verwicklungen bzw. Annäherungen der Moleküle aneinander das Bild des Schwingungsvorgangs, das wir oben entworfen haben, nicht wesentlich verändern. Dies ist dann der Fall, wenn sich das Verhältnis $\frac{m_K \omega}{\varrho}$, das sich bei einem frei beweglichen Einzelteilchen zu etwa $5 \cdot 10^{8}$ ergab, durch die Zusammenlagerung bis nahezu auf 1 oder beliebig darüber hinaus vergrößert. Denn in diesem Fall werden die Teilchen von der Flüssigkeit nicht mehr so stark mitgeschleppt, sondern ruhen bei größeren $\frac{m_K \omega}{\varrho}$-Werten infolge ihrer großen Trägheit und geringen Reibung in der schwingenden Flüssigkeit praktisch vollständig. Die Amplitude V_r der Relativgeschwindigkeiten der Teilchen gegen die Flüssigkeit wird nach Gleichung (5) bzw. (7) mit wachsendem $\frac{m_K \omega}{\varrho}$ immer größer und nähert sich schließlich der Geschwindigkeitsamplitude V_0 der Flüssigkeitsteilchen. Der vorhin nur im Gedankenexperiment angenommene Fall, daß die Makromoleküle die schwingenden Bewegungen der Flüssigkeit nicht mitmachen, wird in diesem Falle Wirklichkeit und die Reibungskräfte können nun tatsächlich an den Makromolekülen so stark angreifen, daß sie chemische Bindungen lösen.

Nehmen wir an, es seien n Fadenmoleküle so ineinander verwickelt, daß sie sich in der schwingenden Flüssigkeit nicht voneinander lösen. Dann wird die Masse dieses Knäuels zunächst n-mal so groß als diejenige eines Einzelmoleküls. Außerdem wird bei der engen Nachbarschaft der in dem Knäuel zusammengelagerten Moleküle ein Teil des Lösungsmittels intra- und intermizellar immobilisiert[2]), so daß die Masse des gesamten Komplexes sogar noch wesentlich über das n-fache ansteigt. Durch diese Zusammenlagerungen werden die fadenförmigen Moleküle stellenweise zu kugeligen mit Lösungs-

1) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Zellulose, S. 131 ff., Berlin 1932.

1) Den anschaulichsten und sichersten Beweis für die Molekülverwicklung hat wohl R. Signer (Helv. Chim. Acta **17**, 726, 1934) mit der Ultrazentrifuge geliefert. Er findet, daß in polydispersen Lösungen nur in den allerniedrigsten Konzentrationen die Moleküle verschiedenen Polymerisationsgrads unabhängig voneinander sedimentieren, während sie schon in mäßigen Konzentrationen alle mit der gleichen Geschwindigkeit und unter Ausbildung einer scharfen Grenze absitzen bzw. aufrahmen.

2) Vgl. z. B. den zusammenfassenden Bericht über hochmolekulare Stoffe in Lösung von F. Eirich und H. Mark, Erg. exakt. Naturwiss. **15**, 1, 1936.

mittel voll getränkten Komplexen[1]). Der Reibungskoeffizient kugeliger Teilchen steigt aber nur mit der linearen Ausdehnung dieser Teilchen, während die Masse mit der dritten Potenz der Ausdehnung anwächst. Durch die Zusammenlagerung der Makromoleküle steigt also der Ausdruck $\frac{m_k \omega}{\varrho}$ ungefähr mit dem Quadrat der linearen Ausdehnung dieser immobilisierten Bezirke und nähert sich z. B. schon dem Wert 1, wenn ein Knäuelkomplex entsteht, dessen Dicke in der Größenordnung von 1 μ, also in der Größenordnung der Länge besonders langer Fadenmoleküle liegt.

Danach kommen wir zu folgender Vorstellung der Ultraschalldepolymerisation. Bei mäßiger Konzentration, insbesondere im Konzentrationsbereich der Gellösungen, entstehen in den Lösungen makromolekularer Stoffe größere, aus Makromolekülen und immobilisierten Lösungsmittelmolekülen bestehende Bezirke, die sich den Flüssigkeitsströmungen der Ultraschallschwingungen gegenüber wie fest zusammenhaftende, kugelige Teilchen, gewissermaßen wie dicke Knoten im Netz der Makromoleküle verhalten, und die so träge sind, daß sie die Ultraschallschwingungen des Lösungsmittels nur noch unvollkommen mitmachen. Dadurch kommt es zu Relativbewegungen zwischen Makromolekülen und Lösungsmittel von solcher Größe, daß die Reibungskräfte ausreichen, einzelne chemische Bindungen zu zerreißen. Im Konzentrationsbereich der Gellösungen sind dabei einzelne Moleküle nur teilweise (z. B. nur mit dem einen Ende) in den größeren, ruhenden Knäueln verklemmt, so daß sie mit ihren freien Teilen (z. B. mit dem anderen Ende) von dem schwingenden Lösungsmittel hin- und hergezerrt und schließlich zerrissen werden. In den höheren Konzentrationen dagegen, im Bereich der eigentlichen Gele, ist alles so fest ineinander verfilzt, daß ein Abreißen einzelner Fäden nicht mehr möglich ist.

Dieses Bild des Depolymerisationsvorgangs ist nun allerdings noch reichlich schematisch und bedarf zur Anpassung an die Wirklichkeit wesentlicher Ergänzungen, die wir jedoch mangels genauer Kenntnisse über die Lösungsstruktur nur noch rein qualitativ besprechen können. Etwas unwahrscheinlich in unseren vorhergehenden Betrachtungen ist vor allem die Annahme, daß in einer Gellösung an einzelnen Stellen so ausgedehnte kugelige Zusammenlagerungen entstehen sollen, wie wir sie berechnet haben (Größenordnung der Dicke 1 μ). Die Hauptursache der Relativbewegung dürfte daher wohl weniger in der Trägheit vereinzelter dicker Knoten des Gelgerüsts zu suchen sein als vielmehr in der Trägheit und Starrheit des Makromolekülnetzes in seiner ganzen Ausdehnung oder mindestens in großen Bezirken.

Man muß nämlich bedenken, daß eine gewisse starre Unbiegsamkeit des Gelgerüsts gegenüber den Ultraschallwellen in jedem Fall anzunehmen ist, gleichgültig, ob man im übrigen mit H. Staudinger die Makromoleküle an sich schon als starre Stäbe betrachtet, oder ob man mit K. H. Meyer, H. Mark, W. Kuhn u. a. an der freien Drehbarkeit der C—C-Bindung festhält und die Makromoleküle als biegsame Fäden auffaßt, die sich in sich selbst und ineinander verknäueln. Denn es ist ja auch im letzteren Falle mit einer Rotationshemmung zu rechnen, die z. B. beim Äthan nach Messungen von A. Eucken und K. Schäfer[1]) etwa 3000 cal beträgt. Danach fällt die Zeit, welche die CH_3-Gruppen des Äthans brauchen, um einmal über den Aktivierungsberg der Rotation hinüberzukommen, in die Größenordnung von einer Sekunde. W. Kuhn[2]) andererseits schätzt nach Dämpfungsmessungen an Kautschuk die Relaxationszeit für die Mikrostruktur der Fadenmoleküle des Kautschuks bei Zimmertemperatur (die sog. Mikrorelaxationszeit) auf $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ Sekunden. Auch dieser Wert liegt immerhin noch eine Größenordnung über der Schwingungsperiode unseres Ultraschalls ($3{,}5 \cdot 10^{-6}$ sec). Man geht also wohl nicht fehl, wenn man der Struktur der ineinander verwickelten Fadenmoleküle eine Relaxationszeit

1) Wenn hier mangels anderer Ausdrücke von Zusammenlagerungen, Knäueln, kugeligen Komplexen usw. gesprochen wird, so muß ausdrücklich betont werden, daß damit weder etwas über Mizellbildung, noch über die Gestalt des Einzelmoleküls (Knäuel oder Stab) ausgesagt werden soll. Es ist mit diesen Ausdrücken lediglich gemeint, daß die Flüssigkeit bei den hochfrequenten Strömungsstößen des Ultraschalls um enger benachbarte Moleküle oder Molekülstellen herum- und nicht zwischen ihnen hindurchfließt. Es soll aber nicht damit gesagt sein, daß zwischen diesen benachbarten Molekülen intermolekulare Kräfte bestehen, die ein längere Zeit zusammenhaltendes Aggregat, eine Mizelle entstehen ließen. Was hier aus Nachbarschaftsgründen gegen die kurzen Schallstöße als Komplex wirksam wird, kann daher auf osmotische oder Viskositätsmessungen vollkommen ohne Einfluß sein. Auch kann das Einzelmolekül gestreckt oder geknäuelt gedacht werden. In beiden Fällen werden in dem gesamten Gestrüpp der sich behindernden Moleküle Stellen mit kompakterer Raumerfüllung neben Stellen mit lockerer Raumerfüllung auftreten. Die Flüssigkeit schwingt vorwiegend durch die locker gepackten Stellen, während sich die enger gepackten Stellen den Ultraschallschwingungen gegenüber wie kugelige Komplexe verhalten. Nur in diesem Sinne sind also hier die genannten Ausdrücke zu verstehen.

1) A. Eucken und K. Schäfer, Naturwiss. **27**, 122, 1939.

2) W. Kuhn, Zeitschr. Elektrochem. **45**, 210, 1939; Zeitschr. f. angew. Chem. **52**, 289, 1939.

zuerkennt, die größer ist als die Dauer einer einzelnen Ultraschallschwingung. Das Gerüst der Makromoleküle muß also gegenüber den Ultraschallwellen als ziemlich starr und wenig deformierbar betrachtet werden.

Dieses Gerüst der Makromoleküle ruht nun nicht mehr nur infolge seiner Trägheit, sondern auch infolge seiner Starrheit in der schwingenden Flüssigkeit. Die kompressible Flüssigkeit schwingt durch die weiten, aber wenig deformierbaren Maschen des Netzes der Makromoleküle durch und zerrt an ihm in Abständen von $^1/_2$ Wellenlänge in entgegengesetzter Richtung, so daß das Netz als ganzes keinen Impuls erfährt, sondern nur inneren Spannungen ausgesetzt ist. An schwachen Stellen reißt das Netz: Die Substanz wird depolymerisiert.

Als Ursache für das Aufkommen von Relativbewegungen zwischen Makromolekülen und Lösungsmittel ist also nicht nur der Dichteunterschied, den wir vorher bei Anwendung des Stokesschen Gesetzes fast ausschließlich ins Auge gefaßt haben, sondern auch der Unterschied in den elastischen Eigenschaften zwischen Flüssigkeit und Makromolekülen anzusehen. Letzterer ist sogar vielleicht der wichtigere, wenn er auch rechnerisch nicht so leicht zu fassen ist. Wichtig ist natürlich auch in diesem Fall, daß die Reibungskräfte an einer verhältnismäßig großen inneren Oberfläche des Gerüsts angreifen und sich so aufsummieren, daß sie auf einen einzelnen Molekülfaden wirken, den sie dann zerreißen können. Dies ist nur möglich, solange das Netz sehr weitmaschig ist, also vor allem im Konzentrationsbereich der Gellösungen.

In den höheren Konzentrationen des eigentlichen Gelzustands dagegen verschwindet der Molekülabbau allmählich wieder, weil hier die Makromoleküle schon so vielfältig ineinander verfilzt sind, daß sich die Reibungskräfte nicht mehr auf einzelne Bindungen aufsummieren können. Je dichter das Netz, um so größer seine innere Reißfestigkeit. Außerdem ist in den höheren Konzentrationen das Lösungsmittel durch Solvatation und Immobilisierung im Gelgerüst so weitgehend festgelegt, daß es nicht mehr so ohne weiteres als selbständig bewegliches Medium, das durch die Maschen des unbeweglichen Netzes hindurchschwingt, betrachtet werden kann. Hier bekommt das System stärkere Scherelastizität und wird wieder elastisch einheitlicher, so daß die Relativbewegung zwischen Flüssigkeit und Makromolekülen wieder abnimmt oder sogar vielleicht ganz ausbleibt.

Prüfung an der Erfahrung

Wir wollen nun die im vorhergehenden Abschnitt entwickelte Theorie hinsichtlich ihrer experimentell prüfbaren Folgerungen etwas weiter ausführen und mit dem zur Verfügung stehenden Beobachtungsmaterial, das leider noch nicht sehr umfangreich ist, vergleichen. Wir nehmen diese Prüfung der Theorie in zwei getrennten Abschnitten vor. Im Abschnitt A ziehen wir zunächst nur die experimentell prüfbaren Folgerungen aus unserer Grundannahme, daß die Ultraschalldepolymerisation eine Auswirkung der inneren Reibungskräfte sei, ohne uns vorläufig um den speziellen Mechanismus des Zustandekommens dieser Reibungskräfte zu kümmern. Erst im Abschnitt B betrachten wir dann die experimentellen Ergebnisse näher, die für die Richtigkeit des oben erläuterten Mechanismus der Molekülverwicklung und des Hindurchschwingens der freien Flüssigkeit durch ein trägeres Netz von Makromolekülen sprechen.

A. Ultraschalldepolymerisation als Auswirkung der Reibungskräfte

Beruht die Depolymerisation wirklich auf einem Zerreiben der Moleküle, so muß sie um so stärker auftreten, je größer die Oberfläche der Moleküle im Vergleich zu den Bindekräften ist. Denn nur bei stark entwickelter Oberfläche und nicht allzustarken innermolekularen Bindungskräften können die Reibungskräfte so groß sein, daß sie ein Molekül zerreißen. Die folgenden Erfahrungstatsachen bestätigen diese Folgerungen aus der Theorie.

1. Starke Depolymerisationen werden nur bei fadenförmigen Molekülen erhalten. Bei den Fadenmolekülen ist die Oberfläche extrem entwickelt, wodurch große Reibungskräfte frei werden können. Dagegen sind nur verhältnismäßig geringe Bindekräfte, nämlich nur eine einzelne chemische Bindung, zu überwinden, um ein Fadenmolekül in zwei Teile zu spalten. Je mehr sich das Molekül kompakteren Formen nähert, um so kleiner werden die an der Oberfläche angreifenden Reibungskräfte, und um so zahlreicher werden die das Molekül zusammenhaltenden chemischen Bindungen.

2. Die Fadenmoleküle werden nur bis zu einer gewissen unteren Grenzlänge abgebaut. Offenbar reichen bei kürzeren Molekülen die Reibungskräfte nicht mehr aus, die immer gleich starke chemische Bindung zu lösen, den immer gleich-starken Faden zu zerreißen[1]). Wir haben im

[1]) Das Auftreten einer unteren Grenzkettenlänge kann allerdings auch auf eine andere Weise plausibel gedeutet werden, die ebenfalls im Einklang mit unseren Vorstellungen steht, nämlich dadurch, daß unterhalb einer gewissen Kettenlänge die Molekülverwicklung aufhört. Welche der beiden Deutungen zutreffend ist, kann heute noch nicht sicher entschieden werden.

vorhergehenden Abschnitt durch eine Überschlagsrechnung gefunden, daß beim Polystyrol etwa vom Polymerisationsgrad 1000 ab die Stokesschen Reibungskräfte ausreichen, um eine C–C-Bindung zu lösen. Experimentell gefunden wurde von G. Schmid und O. Rommel ein Endpolymerisationsgrad von 260. Man darf dies als eine gute Übereinstimmung ansehen nicht nur deshalb, weil es sich bei der Rechnung nur um eine grobe Abschätzung handelt, sondern vor allem auch deshalb, weil sich an der Spaltung außer der Ultraschallreibung auch die Wärmebewegung beteiligt. Die chemische Bindung braucht durch den Ultraschall nur gelockert oder gedehnt zu werden, um den Wärmeschwingungen nicht mehr standhalten zu können. Es ist daher leicht begreiflich, daß der experimentell gefundene Endpolymerisationsgrad niedriger liegt als der allein aus den Reibungskräften errechnete.

3. Die Kinetik des Abbauvorganges[1]) kann durch die Gleichung wiedergegeben werden:

$$\frac{dx}{dt} = k(P - P_e),$$

worin $\frac{dx}{dt}$ die Abbaugeschwindigkeit, P den Polymerisationsgrad zur Zeit t, P_e den Endpolymerisationsgrad und k eine Konstante bedeuten. Die Depolymerisationsgeschwindigkeit ist also proportional der über die Endlänge hinausragenden Länge des Fadenmoleküls. Dieses experimentelle Ergebnis ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß die Stokesschen Reibungskräfte proportional mit der Molekülläge wachsen, während die Bindekräfte konstant bleiben. Mit wachsender Länge der Kette wird an ihr immer stärker gezogen, während für ihre Reißfestigkeit nur die konstante Bindefestigkeit des einzelnen Glieds maßgebend ist.

4. Auch wenn es sich nicht um Fadenmoleküle oder überhaupt nicht um Molekülkolloide handelt, können die dort recht unübersichtlichen Erscheinungen, auf die hier nicht im einzelnen eingegangen werden kann, oft nach unseren Grundannahmen leicht gedeutet werden. So haben, um nur ein Beispiel zu nennen, Freundlich und Gillings gefunden, daß die Stäbchen gealterter V_2O_5-Sole vom Ultraschall nicht zerbrochen werden, während die Stäbchen des kolloiden Baumwollgelbs zerkleinert werden. Dies ist sofort verständlich, wenn man bedenkt, daß die V_2O_5-Stäbchen kleine Kriställchen mit schlecht entwickelter Oberfläche und starken kristallographischen Bindekräften sind, während die Baumwollgelbstäbchen aus kleineren Teilchen bestehende, durch van der Waalssche Kräfte zusammengehaltene Mizellen sind, die also bei gut entwickelter Oberfläche nur schwach entwickelte Bindekräfte haben.

5. G. Schmid und O. Rommel haben eine Versuchsreihe der Depolymerisation von Nitrozellulose in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, und haben dabei sieben Lösungsmittel verwendet, deren Kompressibilität und Lösungsverwandtschaft zu Nitrozellulose möglichst gleich, deren Viskosität dagegen stark verschieden war. Es ergab sich, daß der Abbau unter sonst gleichen Bedingungen um so rascher erfolgte und auch zu um so kleineren Molekülen führte, je höher die Viskosität des Lösungsmittels war. Auch danach sind also für den Abbau die Reibungskräfte wesentlich, denn an dem solvatisierten Molekül wird bei gleicher Schallintensität um so stärker gezogen, je größer die Viskosität des Lösungsmittels ist.

B. Molekülbehinderung als Ursache für das Auftreten der Reibungskräfte

Wir führen nun aus dem vorhandenen Versuchsmaterial weitere fünf Punkte an zur Stützung unserer oben angeführten Anschauung, nach der die molekülspaltenden Reibungskräfte erst wirksam werden können, wenn sich die gelösten Makromoleküle behindern und locker zusammenlagern.

1. Freundlich und Gillings kommen auf Grund eines ziemlich ausgedehnten experimentellen Materials zu dem empirischen Satz, daß eine Herabsetzung der Viskosität durch Ultraschall nur bei Lösungen gefunden wird, die Strukturviskosität zeigen. Auch weisen sämtliche Lösungen, an denen bisher Ultraschalldepolymerisationen gefunden worden sind, Neigung zur Gelbildung auf, und die Wirkung ist im Konzentrationsbereich der Gellösungen am ausgeprägtesten. Wir haben schon im vorigen Abschnitt bei der Herleitung der Theorie besprochen, daß Strukturviskosität und Gelbildung makroskopische Kennzeichen für Molekül- bzw. Teilchenbehinderung sind, und brauchen uns daher hier über den unmittelbaren Einklang von Theorie und Erfahrung nicht mehr weiter auszulassen.

2. E. Thieme hat eingehendere Untersuchungen über die Konzentrationsabhängigkeit der Ultraschalldepolymerisation an Gelatine-, Agar-Agar-, Stärke und Gummiarabikumlösungen[1]) angestellt und kommt dabei zu dem Ergebnis:

1) Vgl. Gerhard Schmid, Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **186**, 113, 1940.

1) Gerade bei diesen Lösungen ist es allerdings zweifelhaft, ob die Viskositätsabnahme als echte Depolymerisation gedeutet werden darf. Für die obige, grundsätzliche Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit ist es jedoch von untergeordneter Bedeutung, ob der Ultraschall Haupt- oder Nebenvalenzen oder auch nur Lösungskräfte irgendwelcher Art zerreißt.

„Die Wirkung ist konzentrationsabhängig und geht über ein Maximum, das sich mit zunehmendem Molekulargewicht und abnehmender Leistung des Quarzes nach kleineren Konzentrationen verschiebt."

„Die Wirkung wächst mit steigendem Molekulargewicht, das Maximum rückt dabei nach kleineren Konzentrationen."

Wir haben bereits bei der Herleitung unserer Theorie besprochen, wie dieses Maximum zu deuten ist: Nur in einer mittleren Konzentrationsgegend („Gellösungen") können sich die Reibungskräfte auswirken. Ist die Lösung zu verdünnt, so findet keine Teilchenbehinderung bzw. -zusammenlagerung statt, ist die Lösung zu konzentriert, so wird das Gelgerüst zu dicht. Im ersten Falle schwingen die gelösten Moleküle und das Lösungsmittel ohne Phasenverschiebung, und es kommt zu keiner Relativbewegung. Im zweiten Falle zersplittern sich die Reibungskräfte durch die starke Verfilzung der Makromoleküle auf zu viele Bindungen und werden dadurch wirkungslos. Nur das Gebiet der Gellösungen ist für das Wirksamwerden der Reibungskräfte günstig.

H. Staudinger hat in seinem Buch ausführlich dargelegt, daß dieses Gebiet der Gellösungen bei um so niedrigeren Konzentrationen liegt, je größer die Makromoleküle sind. Es leuchtet ja auch unmittelbar ein, daß sich die Makromoleküle bei um so kleineren Konzentrationen bereits behindern, je länger sie sind. Daher muß auch das Maximum der Ultraschallwirkung mit steigendem Molekulargewicht nach kleineren Konzentrationen rücken, wie es Thieme tatsächlich gefunden hat.

Bei den sehr langen Fadenmolekülen, mit denen in unserem Laboratorium gearbeitet worden ist, konnte ein Maximum der Ultraschallwirkung bei einer bestimmten Konzentration allerdings bisher noch nicht gefunden werden. Es wäre bei diesen Molekülen in einem Gebiet größer Verdünnung zu erwarten, in das wir bisher aus experimentiertechnischen Gründen noch nicht vorstoßen konnten[1]). Dagegen wurde von uns eine auffallend geringe Angreifbarkeit konzentrierterer Lösungen und eine völlige Ultraschallfestigkeit von Gallerten und Pasten häufig beobachtet.

Auch die Verschiebung des Maximums mit abnehmender Ultraschallintensität nach kleineren Konzentrationen, wie sie von Thieme angegeben wird, ist nach unseren Vorstellungen leicht zu verstehen. Das Maximum liegt, wie schon erwähnt, bei einer Konzentration, bei der einerseits die Teilchenbehinderung schon so stark ist, daß es zu größeren Relativbewegungen zwischen Teilchen und Flüssigkeit kommt, bei der aber andererseits das Netz der Makromoleküle noch so weitmaschig ist, daß es von den schwachen Reibungskräften zerrissen werden kann. Die Teilchenbehinderung einerseits hat mit dem Ultraschall nichts zu tun, tritt also bei einer von der Intensität unabhängigen Konzentration auf. Das Zerreißen der Makromoleküle andererseits ist dagegen bei um so dichter geflochtenem Netz, d. h. bei um so größerer Konzentration noch möglich, je intensiver der Ultraschall ist. Daher muß auch das Maximum der Depolymerisation bei um so größerer Konzentration liegen, je stärker der Ultraschall ist, wie es beobachtet wird.

3. Wir können aus unserer Theorie eine Folgerung über die Frequenzabhängigkeit der depolymerisierenden Wirkung des Ultraschalls ziehen. Behandeln wir ein und dieselbe Lösung mit Ultraschall gleicher Intensität, aber verschiedener Frequenz, halten wir also in Gleichung (5) m_K, ϱ und V_0 konstant und ändern nur ω, so nimmt die Relativgeschwindigkeit V_r der Teilchen gegen die Flüssigkeit mit wachsender Frequenz ω des Ultraschalls zu und strebt bei höheren Frequenzen dem Wert der Absolutgeschwindigkeit V_0 der schwingenden Flüssigkeitsteilchen zu. Je höher die Frequenz (bei gleicher Intensität), um so mehr ruhen die trägen Teilchen in der schwingenden Flüssigkeit. Je höher die Frequenz, um so kleiner ist außerdem die Schwingungsdauer des Schalls im Vergleich zur Relaxationszeit des Gelgerüsts, um so starrer wird also das Gerüst gegenüber den Schallwellen. Ob wir also mehr die Trägheit oder mehr die Starrheit des Gelgerüsts ins Auge fassen, in beiden Fällen muß die Relativgeschwindigkeit und damit auch die depolymerisierende Wirkung bei gleicher Intensität der Beschallung mit wachsender Frequenz zunehmen.

Auch diese Folgerung aus unserer Theorie wird durch das Experiment bestätigt. Wenn auch quantitative Versuche wegen der Schwierigkeit der Einhaltung konstanter Intensität bei verschiedener Frequenz bisher noch nicht durchgeführt worden sind, so stellen doch Freundlich und Gillings in ihrer neuesten Arbeit (1939) fest, daß Schall von der Frequenz 4,8 kHz mit sehr viel größerer Intensität angewendet werden muß, als Ultraschall von 214 kHz, um die Zähigkeit lyophiler Lösungen (Gelatine, Natriumstearat) zu erniedrigen. Einige vorläufige Versuche an Polystyrollösungen mit Schall bzw. Ultraschall von 9 bzw. 284 kHz, die in unserem Laboratorium ausgeführt wurden, führten zu demselben Ergebnis.

1) Versuche im hochverdünnten Gebiet sollen demnächst in Angriff genommen werden.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß auch die kornverfeinernde Wirkung des Ultraschalls in erstarrenden Metallschmelzen von G. Schmid und A. Roll[1]) als Auswirkung der Reibungskräfte gedeutet wird, daß aber hier die Theorie zu der Folgerung der Frequenzunabhängigkeit der Wirkung gleich intensiven Schalls führt. Hier sind die zu zerbrechenden Metallnädelchen von vornherein starr und außerdem viel größer bzw. träger als die Makromoleküle. Die zum Auftreten der Reibungskräfte notwendige Relativbewegung ist daher auch im niederfrequenten Schallfeld in gleicher Stärke anzunehmen. Es ist eine bemerkenswerte Leistung unserer Theorie des Zerreibens, daß sie sowohl die Frequenzabhängigkeit der depolymerisierenden Wirkung wie die Frequenzunabhängigkeit der kornverfeinernden Wirkung des Ultraschalls von ein und demselben Gesichtspunkt her verständlich macht.

4. Auch die Druckabhängigkeit der depolymerisierenden Wirkung des Ultraschalls wird von unserer Theorie im richtigen Sinne wiedergegeben. G. Schmid und O. Rommel haben gefunden, daß die Wirkung mit wachsendem Druck geringer wird. Bedenken wir, daß durch Anwendung von Druck die Kompressibilität der freien Flüssigkeit abnimmt und sich der Kompressibilität der gelösten Teilchen bzw. der Deformierbarkeit des Gerüsts mehr und mehr nähert, so ist auch diese Beobachtung leicht erklärlich. Denn die Kompressibilität der freien Flüssigkeit wird durch Überdruck sicher wesentlich mehr herabgesetzt als diejenige der gelösten Moleküle einschließlich Solvathülle, die schon vorher unter dem Binnendruck der Solvatationskräfte steht. Genau dasselbe gilt übrigens auch für die Dichte. Die Lösung wird also durch Anwendung von Überdruck einheitlicher sowohl hinsichtlich ihrer elastischen Eigenschaften als auch hinsichtlich ihrer Dichte. Beides wirkt nach unseren Darlegungen dem Aufkommen von Relativbewegungen und Reibungskräften entgegen.

5. Nach unserem Deutungsversuch ist zur Spaltung eines Makromoleküls immer die Mitwirkung einer großen Zahl anderer Makromoleküle erforderlich, die sich nur als träge Masse oder als tragendes Gerüst an dem Vorgang beteiligen. Wenn wir daher unter Schallausbeute der Depolymerisation den Bruchteil der durch eine Schallschwingung zerrissenen Makromoleküle verstehen, so muß diese Schallausbeute auch unter den günstigsten Bedingungen sehr klein sein. In der Tat zeigt auch die bei weitem rascheste Ultraschalldepolymerisation, die bis heute gefunden worden ist, nämlich die von G. Schmid und O. Rommel untersuchte Depolymerisation eines Polystyrols vom Molekulargewicht 850000, eine Schallausbeute von nur $4 \cdot 10^{-7}$, die mit abnehmendem Molekulargewicht sehr rasch abfällt[1]).

1) G. Schmid und A. Roll, Zeitschr. Elektrochem. **45**, 769, 1939.

Ausblick

Zum Schluß seien noch einige Folgerungen aus der neuen Theorie gezogen, die bis heute noch nicht geprüft sind, die aber zu der Hoffnung berechtigen, daß der Ultraschall sich zu einem Forschungsmittel für Makromoleküle entwickeln läßt, welches die nicht eben zahlreichen Methoden auf diesem Gebiet in wertvöller Weise ergänzt.

Der Verzweigungsgrad der Makromoleküle ist z. B. eine sehr wichtige und doch, namentlich für sehr große Moleküle, bis heute noch sehr schwer zugängliche Größe. Nach unserer Theorie müssen stark verzweigte und vernetzte Makromoleküle, je mehr sie sich der Kugelform nähern, um so langsamer und weniger weitgehend abgebaut werden. Durch Messung der Abbaugeschwindigkeit und der Endgröße der abgebauten Moleküle kann man daher voraussichtlich einen unmittelbaren Schluß auf den Verzweigungsgrad ziehen. Man sollte dazu allerdings die Einstellung der Beschallungsintensität noch besser beherrschen können.

Weiter ist nach unseren Gleichungen (4) und (5) die Mitnahme der gelösten Teilchen durch die schwingende Flüssigkeit frequenzabhängig. Ist die Frequenz ω sehr klein, so verschwindet die Relativgeschwindigkeit V_r der Teilchen gegen die Flüssigkeit fast vollständig; ist dagegen unter sonst gleichen Verhältnissen ω sehr groß, so wird V_r nahezu gleich der Geschwindigkeit V_0 der schwingenden Flüssigkeitsteilchen. Dies entspricht unserer Anschauung, daß eine nur langsam schwingende Flüssigkeit alle dispergierten Teilchen praktisch vollständig mitnimmt ($V_r = 0$) und daß erst bei höherer Schwingungszahl die Bewegungen der Flüssigkeitsteilchen sich so rasch ändern, daß ihnen die gelösten Teilchen infolge ihrer Trägheit nicht mehr folgen können und also in der schwingenden Flüssigkeit ruhen ($V_r = V_0$).

Ähnliches gilt auch dann, wenn wir nicht die Trägheit der Molekülkomplexe, sondern die Starrheit des makromolekularen Netzes als Hauptursache der Depolymerisation betrachten. Denn diese Starrheit ist ja nur dann vorhanden, wenn die Relaxationszeit der Netzstruktur klein ist im Vergleich zur Schallperiode. Erst bei hohen

1) Vgl. G. Schmid, Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **186**, 113, 1940.

Schwingungszahlen ändern sich also die Bewegungen der Flüssigkeitsteilchen so rasch, daß ihnen die Deformationen des Netzes nicht mehr folgen können.

Nun ist aber die Schallgeschwindigkeit c in Flüssigkeiten gegeben durch

$$c = \sqrt{\frac{1}{\beta d_0}},$$

worin β die adiabatische Kompressibilität und d_0 die Dichte des schwingenden Mediums bedeuten. Die Dichte bezieht sich in dieser Formel nur auf den Teil der Masse, der die Schwingungen ausführt, und sinkt daher bei der Frequenz, bei der die gelösten Teilchen den Flüssigkeitsbewegungen nicht mehr folgen können. Die Schallgeschwindigkeit steigt dann bei derselben Frequenz, d. h. wir müssen eine Dispersion der Schallgeschwindigkeit in derartigen Lösungen finden. Allerdings wird die Geschwindigkeitszunahme bei unseren bisher verwendeten Lösungen bestenfalls einige Promille betragen, doch könnte eine derartige Dispersion mit den modernen Methoden noch sicher nachgewiesen und sogar einigermaßen ausgemessen werden. Bekanntlich ist es bis heute trotz lebhafter Bemühungen von verschiedener Seite noch nicht gelungen, eine Schalldispersion in Flüssigkeiten mit Sicherheit nachzuweisen. Selbstverständlich ist neben der Dispersion auch eine anomale Absorption, die durch die inneren Reibungsverluste leicht erklärt werden kann, zu erwarten, und es wäre denkbar, daß von hier aus neues Licht auf die bis heute noch nicht genügend geklärte merkwürdige Höhe der Schallabsorptionskoeffizienten in gewöhnlichen Flüssigkeiten geworfen werden könnte.

Eine noch stärkere Dispersionserscheinung infolge der Trägheit der Teilchen sollte man übrigens, wie hier nur nebenbei bemerkt sei, mit kugeligen Teilchen in ziemlich grober Dispergierung erzielen können. Man kann leicht ausrechnen, daß eine Teilchengröße von etwa 0,1–1 μ notwendig wäre, um diese Dispersion in das experimentell leicht zugängliche Ultraschallgebiet fallen zu lassen. Solche Dispersionserscheinungen sowohl in Suspensionen mit kugeligen Teilchen wie in makromolekularen Lösungen nachzuweisen, waren bei uns bereits Versuche in Vorbereitung, die durch den Ausbruch des Krieges allerdings vorläufig unterbrochen worden sind.

Sollte sich unsere Voraussage bewahrheiten, so hätten wir in den Dispersionsmessungen nicht nur eine Bestätigung unserer Depolymerisationstheorie zu sehen, sondern auch ein neuartiges und reizvolles Forschungsmittel zur Untersuchung der Struktur hochpolymerer Lösungen und feinster Suspensionen.

Zusammenfassung

Es wird eine Theorie der Ultraschalldepolymerisation entwickelt. Danach soll der Abbau von Makromolekülen bei Ultraschallbestrahlung durch Reibungskräfte, die im Innern der Lösung frei werden, zustandekommen. Ungefähr im Konzentrationsbereich der Gellösungen wird die Flüssigkeit infolge der gegenseitigen Behinderung der Makromoleküle in ihren elastischen Eigenschaften und in ihrer Dichte so uneinheitlich, daß benachbarte Teilchen der Lösung verschieden starke Schallschwingungen ausführen. Das freie Lösungsmittel schwingt gewissermaßen durch die Maschen eines trägen und starren Netzes von Makromolekülen und gebundenen oder immobilisierten Lösungsmittelmolekülen hindurch, während das Netz selbst infolge seiner Trägheit oder Starrheit den raschen Schallschwingungen nicht folgen kann. Durch die dabei auftretenden Relativbewegungen zwischen Lösungsmittel und Makromolekülen werden Reibungskräfte frei und die Makromoleküle werden wie in einem Mörser zerrieben.

Durch eine Überschlagsrechnung wird gezeigt, daß die auf diese Weise an längeren Fadenmolekülen auftretenden Reibungskräfte tatsächlich ausreichen, um chemische Bindungen zu zerreißen. Es wird ferner gezeigt, daß man die vielfältigen Erfahrungsergebnisse der Ultraschalldepolymerisation von diesem einfachen theoretischen Gesichtspunkt her verstehen und überblicken kann. Es wird schließlich noch darauf hingewiesen, daß man in geeigneten Lösungen Hochpolymerer eine experimentell nachweisbare Ultraschalldispersion erwarten sollte, und daß der Ultraschall dadurch zu einem neuartigen Forschungsmittel für makromolekulare Lösungen entwickelt werden könnte.

Die vorliegende Arbeit wurde im August 1939 abgeschlossen.

Stuttgart, Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule, März 1940.

(Eingegangen 2. April 1940)

Koinzidenzverstärker mit hohem Auflösungsvermögen

Von Erich Weber

Mitteilung aus dem Institut für Höhenstrahlenforschung der Universität Berlin

In Physikalische Zeitschrift **41**, 242, 1940 wurde eine Zählrohr-Verstärkeranordnung zur Messung der Höhenstrahlenkoinzidenzen beschrieben. Durch Verwendung von Thyratronen war es möglich, das Auflösungsvermögen für Zweifachkoinzidenzen beliebig von 10^{-8} sec bis 10^{-7} sec zu verändern. Bei einem solchen hohen Auflösungsvermögen ist die Anzahl der Zufallskoinzidenzen vollständig zu vernachlässigen.

Das charakteristischste Merkmal des benutzten Thyratrons ist seine definierte Kippzeit. Diese Zeit, innerhalb welcher nach der Zündung des Rohres das Verlöschen eingetreten ist, muß für ein hohes Auflösungsvermögen des Verstärkers möglichst kurz sein. Durch geeignete Wahl der diese Kippzeit bedingenden elektrischen Elemente gelingt es, eine Kippzeit $< 5 \cdot 10^{-6}$ sec zu erreichen. Bei einer derartig hohen Kippfrequenz ist zum sauberen Arbeiten eine verhältnismäßig hohe Gittervorspannung des Thyratrons bis zu -140 Volt nötig. Da üblicherweise eine stabilisierte Gesamtspannung von 280 Volt vorhanden ist, wurde in diesem Falle die Kathode des Thyratrons nicht, wie in obiger Veröffentlichung angegeben, auf das Potential 0, sondern auf das Potential $+70$ Volt gelegt. An dieser Stabilisatorstrecke wurden auch die Schirmgitterspannungen der anderen Verstärkerröhren abgegriffen; hierbei trat zunächst eine Störung derart auf, daß Einzelstöße als Koinzidenzen gezählt wurden. Scheinbar beeinflussen die beim Zünden des Thyratrons an der genannten Stabilisatorstrecke erfolgenden Spannungsstöße über die Schirmgitter die Mischröhren, wobei obiger Effekt auftritt. In einfachster Weise konnte dies durch Überbrückung der $+70$-Volt-Strecke des Stabilisators nach Erde mit $0{,}5\,\mu$F verhindert werden. Mehrere Verstärkeranordnungen dieser Art sind seit Jahren im Institut für Höhenstrahlenforschung im Dauerbetrieb. Die Thyratrone in einfacher Kippschaltung arbeiten vollkommen einwandfrei, und es erübrigen sich hierbei Kunstschaltungen, wie sie verschiedentlich vorgeschlagen wurden, so z. B. von de Bruyne und Webster[1]) oder Schintlmeister und Czulius[2]).

1) K. A. de Bruyne und H. C. Webster, Proc. Cambr. Phil. Soc. **27**, 123, 1931.

2) J. Schintlmeister und W. Czulius, Physik. Zeitschr. **41**, 269, 1940.

Um Dauerregistrierungen der Höhenstrahlung mit hoher Meßgenauigkeit zu erhalten, benutzt man möglichst große Zählrohre und schaltet außerdem mehrere parallel. Betreibt man z. B. eine Zweifachkoinzidenzanordnung mit 2×5-Zählrohren von 90 cm wirksamer Drahtlänge und 5 cm Durchmesser, so erhält man bei einem Zählrohrabstand von 93,75 cm — entsprechend einem dann durch die Anordnung gebildeten Winkel von 15° — und vertikalem Einfall schon etwa 350 Koinzidenzen je Minute. Der statistische Fehler beträgt dann bei einem Stundenwert etwa 7 Promille, bei einem Dreistundenwert etwa 4 Promille.

Für ein mechanisches Zählwerk, welches mit Rücksicht auf Dauerbetrieb verhältnismäßig robust gebaut sein muß, ist eine zu messende Stoßzahl von etwa 350 je Minute wie in obigem Beispiel infolge der statistischen Verteilung der Stöße schon zu hoch. Wie bereits früher ausgeführt, muß man deshalb die Stoßzahl vor der Zählung elektrisch untersetzen. In erster Linie ist hierzu wegen seines hohen Auflösungsvermögens ein Untersetzer nach Forsman[1]) geeignet. Für ein einwandfreies Arbeiten dieses Untersetzers kritisch ist seine Gittervorspannung; diese muß etwa $-(25 + 10)$ Volt betragen, ist in ihrem absoluten Betrage also ziemlich gering.

Will man diesen Untersetzer mit dem beschriebenen Koinzidenzverstärker ansteuern, so ist folgendes zu berücksichtigen:

1. Bei steigendem Auflösungsvermögen τ der nach Rossi arbeitenden Koinzidenzmischung werden die an der Anode der Mischstufe auftretenden Koinzidenzimpulse immer kleiner und zeitlich kürzer, d. h. die zur Ansteuerung des Untersetzers verfügbare Energie wird immer geringer. Da nun auch die Zeitkonstanten der Gitterkreise des Untersetzers zur Erreichung eines hohen Auflösungsvermögens sehr klein gehalten sind, ist von einem gewissen τ ab eine Ansteuerung des Untersetzers nicht mehr möglich.
2. Für ein hohes Auflösungsvermögen τ war wesentlich eine größere Gittervorspannung des von der Mischstufe gesteuerten eigentlichen Zählkreises des Verstärkers. Die Amplitude U_z einer Zufallskoinzidenz an der Anode der Mischstufe ist ja abhängig von der Zeitdifferenz Δt zwischen den beiden, die Koinzidenz hervorrufenden Einzelentladungen. Und zwar wächst U_z mit kleiner werdendem Δt. Da nun die Gittervorspannung des Untersetzers den angegebenen niedrigen Wert

1) K. E. Forsman, Physik. Zeitschr. **39**, 410, 1938.

besitzen muß, werden von dem Untersetzer auch die Zufallskoinzidenzen gezählt, bei denen $\tau > 5 \cdot 10^{-5}$ sec.

Aus den beiden angegebenen Gründen ist es daher bei Anwendung eines Untersetzers zunächst nicht möglich, für die beschriebene Koinzidenzanordnung ein Auflösungsvermögen τ besser als 10^{-5} sec zu erreichen. Gegenüber dem sonst zu erreichenden τ etwa 10^{-7} sec bedeutete die notwendige Benutzung des Untersetzers also einen Rückschritt im Auflösungsvermögen der Gesamtanordnung.

Doch bietet einen einfachen Ausweg in diesem Falle ein Übertragerrohr zwischen Mischstufe und Untersetzer. Die negative Gittervorspannung dieses Zwischenrohres wird so gewählt, daß die kleineren positiven Amplituden U_2 unterdrückt werden und daher τ besser als 10^{-5} sec wird.

Eine zweite Möglichkeit, trotz Untersetzung ein besseres Auflösungsvermögen der Koinzidenzanordnung als 10^{-5} sec zu erreichen, besteht darin, die Koinzidenzmischung nach Rossi zu verlassen und hierfür eine Hexode zu benutzen, ähnlich der ersten ursprünglichen Koinzidenzmethode von Bothe mit Doppelgitterrohr. Die von den beiden Thyratronen gelieferten Impulse dienen hier nach Umkehrung durch ein Zwischenrohr zur Ansteuerung der beiden Hexodengitter. Da der Untersetzer nach Forsman auch auf negative Impulse anspricht, ist zwischen ihm und der Hexode kein Zwischenrohr nötig. Mit dieser Anordnung konnte leicht ein Auflösungsvermögen besser als 10^{-6} sec erreicht werden.

Zu einer früheren Schaltung werden erprobte Ergänzungen für Benutzung extrem hoher Kippfrequenzen sowie einer Untersetzung zur Zählung hoher Koinzidenzzahlen angegeben.

Herrn Professor Dr. Kolhörster bin ich für Anregung und Förderung, sowie für Bereitstellung von Leihinstrumenten der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet.

Berlin-Dahlem, 13. Juni 1940.

(Eingegangen 15. Juni 1940)

Über die Anwendung eines auf Rotationsdispersion beruhenden Filters

Von Fritz Gabler

Mit Tafel III.

Handelt es sich um die Messung nicht zu starker Doppelbrechungen oder geringer natürlicher bzw. magnetischer Drehungen, so hat man in den Osram-Dampflampen Lichtquellen zur Verfügung, die, in Verbindung mit einem geeigneten Farbglas-, Flüssigkeits- oder Gelatinefilter[1]) normalen Ansprüchen hinsichtlich Einfärbigkeit und Intensität genügen. Als Beispiel hierfür zeigt Fig. 1 (s. Tafel III) einige an einem kleinen Zeißschen Glasspektrographen gemachte Aufnahmen, bei denen eine Quecksilberdampflampe, Type HgH 1000, als Lichtquelle diente. Das oberste Bild (a), ohne jedes Filter aufgenommen, läßt neben den Quecksilberlinien einen vom glühenden Lampenkörper herrührenden, kontinuierlichen, besonders im Rot sehr starken Untergrund erkennen. Nach Zwischenschalten eines Spezialglasfilters[2]) [5 mm Neophanglas 48/51 (Auer); 1 mm *OG* 1 (Schott); 0,5 mm *BG* 18 (Schott)] bleibt von diesem Spektrum nur mehr die wenig geschwächte Linie 5461 ÅE, sowie ein in Fig. 1b durch einen Pfeil gekennzeichneter Anteil im Rot übrig. Die Intensität des letzteren ist aber sehr viel kleiner als die der grünen Linie, so daß die Rotbeimischung im allgemeinen nicht stört.

Die Einfärbigkeit reicht aber nicht mehr aus, sobald man größere Phasendifferenzen oder Drehungen genau messen will, da sich dann bereits Dispersionserscheinungen bemerkbar machen. Es zeigt nämlich, z. B. bei Verwendung einer Halbschattenanordnung, das Gesichtsfeld in der Umgebung der Halbschattenstellung einen weißlichen bis rötlichen Ton, dessen Intensität sich beim Drehen des Analysators nur sehr wenig ändert, worunter die Einstellempfindlichkeit außerordentlich leidet.

Diese Erscheinung ist leicht zu erklären. Denken wir uns für einen Augenblick Rot aus dem Strahlengang ausgeschieden. Drehen wir jetzt den Analysator, so geben die zwei stark ausgezogenen Kurven in Fig. 2 den Verlauf der

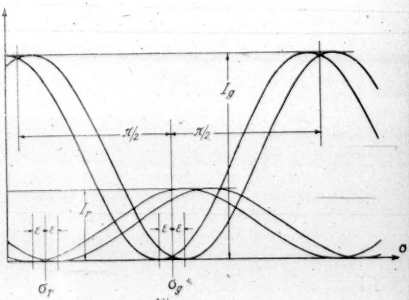


Fig. 2.
Intensitätsverteilung im Halbschattenapparat.

1) Zum Beispiel Th. W. Schmidt, Zeitschr. f. Instr.-Kunde **55**, 336, 1935; A. J. Maddock, Journ. scient. Instr. **12**, 218, 1935.

2) Th. W. Schmidt, a. a. O.

Intensität I in beiden Gesichtsfeldhälften in Abhängigkeit vom Analysatorazimut σ wieder. Die Halbschattenstellung ist bei einem ganz bestimmten Azimut σ_g erreicht; dabei bleibt, wie man sieht, die aus dem Analysator austretende Intensität gegenüber der Maximalintensität I_g sehr klein. (Bekanntlich ist sie um so kleiner, je kleiner der Halbschattenwinkel ε gemacht wird.)[1]) Für den roten Lichtanteil ist σ_g wegen der immer vorhandenen Dispersion der zu messenden Doppelbrechung oder Drehung keineswegs ein Halbschattenazimut; dieses liegt vielmehr an einer anderen Stelle, etwa bei σ_r und der Intensitätsverlauf in beiden Gesichtshälften ist, wenn man nur den roten Anteil betrachtet, durch die schwächer ausgezogenen Kurven der Fig. 2 gegeben. (In Wirklichkeit ist, wie wir oben gesehen haben, I_g viel größer als I_r, was aber aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet werden konnte.) Man erkennt aus Fig. 2 sofort, daß sich in der Halbschattenstellung der sehr stark herabgeminderten Grünintensität nahezu ungeschwächtes rotes Licht (noch dazu in beiden Gesichtsfeldhälften verschieden stark) überlagert; dies erzeugt die erwähnte Mischfarbe. Während aber der grüne Anteil bei Durchgang durch die Halbschattenstellung Intensitätsumschlag in den Gesichtsfeldhälften zeigt, ist dies für Rot, wie man gleichfalls aus der Fig. 2 erkennt, nicht der Fall. Dieser Umstand in Verbindung mit der erheblichen relativen Intensität des Rotanteiles bewirkt eine Verflachung des Einstellkriteriums, an der jede genaue Messung scheitert. Man sieht leicht ein, daß die Erscheinung um so deutlicher hervortritt, je weiter σ_r von σ_g wegrückt, solange bis $\sigma_g - \sigma_r = \pi/2$ wird; sodann nimmt sie wieder ab, um bei $\sigma_g - \sigma_r = \pi$ zu verschwinden usw.

Zur Beseitigung des störenden Rotanteiles der Quecksilberlampenstrahlung kommen Glas-, Gelatine- oder Flüssigkeitsfilter kaum in Frage, da sie, wenn sie Rot verläßlich wegnehmen, auch Grün ganz erheblich schwächen; dies muß aber mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der Anordnung vermieden werden. Ferner sei hier auch von dem umständlich zu handhabenden Christiansen-Filter[2]) abgesehen. Ich habe vielmehr mit Vorteil eine Filteranordnung verwendet, welche die starke Rotationsdispersion von Quarz ausnutzt; ihre Wirkungsweise ist, kurz gesagt, folgende:

In den parallelen Strahlengang des vom Polarisator der Schwingungsrichtung OP (vgl. Fig. 3) kommenden Lichtes bringt man eine senkrecht zur optischen Achse geschnittene, planparallele Quarzplatte; ihre Dicke d ist so gewählt, daß die Wellenlänge λ_1, die man unge-

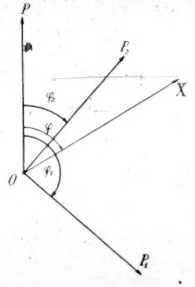


Fig. 3. Drehung der Polarisationsebene für verschiedene Wellenlängen.

geschwächt zu erhalten wünscht, um den Winkel φ_1 in die Richtung OP_1, die davon abzufilternde Wellenlänge λ_2 aber um $\varphi_2 = \varphi_1 - 90°$ in die Richtung OP_2 gedreht wird[1]). Ein zweites Polarisationsprisma, mit seiner Schwingungsrichtung nach OP_1 orientiert, löscht OP_2 vollkommen aus, während OP_1 (von Reflexionsverlusten abgesehen) ungehindert passiert.

Um das gewünschte Ergebnis zu erzielen, muß man, wie eine einfache Überlegung zeigt, die Dicke der Quarzplatte nach der Formel

$$d = \frac{90}{\alpha_1 - \alpha_2} \qquad (1)$$

berechnen. In ihr bedeutet α_i die spezifische Drehung von Quarz bei der Wellenlänge λ_i; bei 20° sind deren Zahlenwerte durch

$$\alpha = \frac{7{,}10014}{10^6 \lambda^2} + \frac{0{,}157392}{10^{12} \lambda^4} - \frac{0{,}0013039}{10^{18} \lambda^6}$$

gegeben[2]). — Den Winkel, unter dem das zweite Polarisationsprisma (OP_1) gegen das erste (OP) zu orientieren ist, ermittelt man einfach aus $\varphi_1 = \alpha_1 \cdot d$.

Streng genommen wird bei dieser Anordnung immer nur eine ganz bestimmte Wellenlänge (λ_2) ausgelöscht. Praktisch bleibt aber auch die Umgebung von λ_2 so geschwächt, daß man von der

1) Vgl. hierzu, insbesondere wegen der Empfindlichkeitsverhältnisse, die ausführlichen Erörterungen bei F. Gabler und P. Sokob, Zeitschr. f. Instr.-Kunde **58**, 301, 1938.

2) G. Holst, Zeitschr. f. wiss. Phot. **38**, 145, 1937.

1) Die gleiche Wirkung erzielt R. W. Wood (Physik. Zeitschr. **15**, 313, 1914) zum Zwecke der Trennung der *Na-D*-Linien unter Ausnutzung der Doppelbrechung in einer parallel zur optischen Achse geschnittenen Quarzplatte. Diese muß allerdings mit äußerster Genauigkeit geschliffen sein.

2) E. Gumlich, Wied. Ann. **64**, 346, 1898.

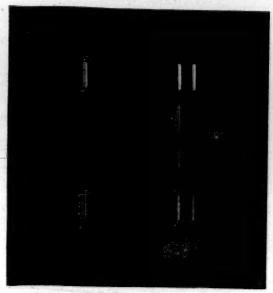


Fig. 1. Hg-Spektrum; a ohne, b, c und d mit verschiedenen Filtern aufgenommen.

Auslöschung eines Wellenlängenbezirkes sprechen kann[1]). An Hand der Fig. 3 machen wir uns leicht klar, welche Schwächung eine beliebige Wellenlänge λ, die um den Winkel φ, etwa in die Richtung OX gedreht wird, erfährt. Sei nämlich die Amplitude dieser Schwingung D_λ, so läßt offenbar das zweite Polarisationsprisma davon einen Anteil passieren, der die Intensität $D_\lambda^2 \cdot \cos^2(\varphi_1 - \varphi)$ besitzt. Die Schwächung der Wellenlänge λ ist daher durch den Faktor

$$s = \cos^2[d(\alpha_1 - \alpha)] = \sin^2[d(\alpha_2 - \alpha)] \quad (2)$$

bestimmt.

Wie gut die Filterwirkung der eben beschriebenen Anordnung bei Verwendung der Quecksilberdampflampe ist, zeigt Fig. 1c. Sie ist die Wiedergabe einer Spektralaufnahme, welche unter den gleichen Bedingungen wie Fig. 1b, aber mit Vorsetzen einer 12,37 mm dicken Quarzplatte samt entsprechend orientiertem Polarisationsprisma gemacht wurde. Man erkennt, daß die Rotbeimengung völlig verschwunden ist. Zur Ergänzung zeigt Fig. 1d die Wirkung der Quarzplatte ohne Glasfilter. Sie löscht nicht nur, wie Gleichung (1) ergibt, die Wellenlänge 6400 ÅE vollkommen aus; vielmehr wird, gemäß Gleichung (2), noch in einem Abstand von z. B. 100 ÅE von λ_2 aus gerechnet, das unerwünschte Licht bis auf etwa 1,7 Proz. geschwächt.

Einer ähnlichen Einrichtung habe ich mich auch mit Erfolg bei polarisationsoptischen Arbeiten am Beugungsgitter bedient, wo sich die Spektren verschiedener Ordnung teilweise überdecken. Bei einer unlängst ausgeführten magnetooptischen Untersuchung an Alkalimetalldämpfen[2]) sollte, um nur ein Beispiel zu nennen, die Absorption der Kaliumlinien 4044/47 in 4. Ordnung aufgenommen werden, wozu die Abfilterung der an der gleichen Stelle, aber in 3. Ordnung liegenden Wellenlänge 5392/96 nötig war. Hierzu erweist sich eine etwa 3,9 mm dicke Quarzplatte (in Verbindung mit einem entsprechend orientierten Polarisationsprisma) als vorzüglich geeignet, insbesondere was die Violettdurchlässigkeit betrifft, welche diejenige von allenfalls noch in Frage kommenden Glas- oder Gelatinefiltern weit übertrifft.

Um nicht zur Abfilterung bzw. Trennung der verschiedensten Wellenlängen eines ganzen Satzes von Quarzplatten zu bedürfen, wird sich wohl die Anwendung einer Art Soleilschen Quarzkeilkombination, die ja eine Platte veränderlicher Dicke darstellt, empfehlen.

1) Dies ist auch der Grund, warum das Einhalten der aus Gleichung (1) berechenbaren Plattendicke d keineswegs heikel ist.

2) F. Gabler, in einer demnächst erscheinenden Arbeit über magnetische Doppelbrechung.

Wien, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, im März 1940.

(Eingegangen 2. April 1940)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

Veröffentlichungen des wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der photographischen Abteilung — Agfa. Band VI, 272 S. Mit 163 Abbildungen und einer farbigen Beilage. Leipzig 1939. S. Hirzel. Kart. RM 14.—.

Anläßlich der 9. Tagung der Deutschen Gesellschaft für photographische Forschung wurde im Mai 1939 eine Büste H. W. Vogels enthüllt, um den Entdecker der Orthochromasie zu ehren. Bei dieser Gelegenheit brachte die Agfa den 6. Band ihrer wissenschaftlichen Veröffentlichungen heraus, der sich naturgemäß zunächst mit der spektralen Empfindlichkeit moderner photographischer Schichten befaßt, sie mögen handelsüblichen oder wissenschaftlichen Zwecken dienen. Von sonstigen, den Physiker interessierenden Abhandlungen seien genannt: „Körnigkeit photographischer Schichten bei Bestrahlung mit energiereichen Quanten", „Atomphysikalische Untersuchungen mit Hilfe der photographischen Schicht", „Statistische Versuche zur Beziehung zwischen Callier-Quotient, Körnigkeit und Grenzvergrößerung" und „Photographische Untersuchungen an der Bunsenflamme". Weitere zahlreiche Beiträge vornehmlich photographischen und chemischen Inhaltes beschließen den Band, der ebenso wie seine Vorgänger von Prof. Eggert und seinen schon bestens bekannten Mitarbeitern Arens, Biltz, Dieterle, Heymer, Küster, Weyde u. a. herausgegeben wurde. Druck und Ausstattung des Bandes sind wieder hervorragend, er enthält zahlreiche instruktive Abbildungen sowie eine Beilage über das neue Agfa-Pantachromverfahren und eine speziell für Prüfzwecke auf dem Gebiete der Farbenphotographie erdachte Farbtafel. Rzymkowski.

R. Becker und W. Döring, Ferromagnetismus. VII u. 440 S. Mit 319 Abb. im Text. Berlin 1939. Verlag von Julius Springer. Geb. RM 42.60, brosch. RM 39.—.

Daß das Wesen des Ferromagnetismus auf der Parallelstellung benachbarter Spinmomente in makroskopisch ausgedehnten Bezirken kristalliner Zustände bestimmter Metalle und Legierungen beruht, wissen wir erst seit Heisenbergs Deutung des Weißschen Molekularfelds als Austausch-

wirkung; seine thermodynamische Verknüpfung mit den elastischen Eigenschaften der Werkstoffe gehört aber zu den gesicherten Erkenntnissen der Generation von Wiedemann, Kirchhoff und Ewing, die durch eine fortlaufende Kette von Arbeiten, in deren Mittelpunkt die beiden mit der Erfahrung übereinstimmenden Gleichungen

$$\frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial \mathfrak{H}} = \mathfrak{H}\cdot\frac{\partial \varkappa}{\partial p}$$

und

$$\frac{\partial}{\partial \mathfrak{H}}\left(\frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial p}\right) = \frac{\partial}{\partial \mathfrak{H}}\frac{1}{E} = \mathfrak{H}\cdot\frac{\partial^2 \varkappa}{\partial p^2}$$

stehen, mit den grundlegenden Untersuchungen von Buckley und McKeehan (1925) lückenlos bis an die moderne Entwicklung unserer Anschauungen über die Anfangspermeabilität und den ΔE-Effekt heranreicht. Die Geburtsstunde unserer heutigen Anschauungen war die Feststellung der magnetischen Anisotropie nicht nur der nichtkubischen, sondern auch der kubischen Kristallgitter durch die Einkristallmessungen von Webster, Honda, Kaya und Gerlach (1925/26), auf deren Ergebnissen die theoretischen Arbeiten von Mahajani, McKeehan und Akulov ruhten (1926–30). Aus den Wurzeln dieser fruchtbaren Jahre 1925–30 — der magnetischen Anisotropie der kubischen Gitter (Webster, Kaya) und der daraus folgenden freien Kristallenergie (Mahajani, Akulov), der Zugabhängigkeit der Orientierung der Magnetisierungsvektoren (McKeehan) und dem Schrumpfprozeß der reversiblen Vorgänge (Akulov) — entwickelte sich dann in dem folgenden Jahrzehnt unter Verwendung einer klaren Modellvorstellung (Becker, Kersten) das, was nach dem Willen der Verfasser Gegenstand des vorliegenden Buches über den Ferromagnetismus sein soll.

Der Inhalt des Buches gliedert sich in eine kurze Einleitung (Definition; Meßmethoden; Diamagnetismus; Paramagnetismus; 24 Seiten), einen allgemeinen Abriß der Theorie des Ferromagnetismus (u. a. Weißsche Theorie, energetische und thermische Beziehungen, kreiselmagnetische Erscheinungen, Quantentheorie des Ferromagnetismus; 76 Seiten), ein Kapitel über die Vorgänge bei der Magnetisierung, in dem das Schwergewicht der Darstellung ruht und das u. a. die Bedeutung der Kristall- und Spannungsenergien und ihre Einflüsse auf die Anfangspermeabilität, das Sättigungseinmündungsgesetz, die irreversiblen Vorgänge und die Koerzitivkraft sowie die Fragen der Frequenz und zeitlichen Nachwirkung behandelt (167 Seiten). Dem sind — an Inhalt und Bedeutung gleichwertig — zwei weitere Abschnitte über die mit der Magnetisierung verknüpften Erscheinungen (thermische Effekte, Magnetostriktion, Widerstandsänderung im Magnetfeld, Bitterscher Streifen, ΔE-Effekt und mechanische Dämpfung) beigeordnet (zusammen 115 Seiten). Ein anhangmäßiger Überblick über ferromagnetische Werkstoffe (53 Seiten) beschließt das umfangreiche und wichtige Werk.

Schon diese kurze Inhaltsangabe läßt erkennen, daß es sich hier um ein für die deutsche Literatur grundlegendes Werk handelt. Berücksichtigt man außerdem, daß es aus der Feder und Schule des Forschers kommt, der im letzten Jahrzehnt die deutsche Literatur sehr stark beeinflußt hat, so mag man ermessen, wie groß seine Wirkung auf die zukünftige Weiterentwicklung der ferromagnetischen Forschung sein wird. Das wird allein schon durch die Fülle der bisher unveröffentlichten Gedankengänge, die zahlreichen Anregungen zu noch nicht ausgeführten Versuchen, die reizvollen Möglichkeiten zur Prüfung der in dieser Geschlossenheit erstmalig dargestellten Anschauungen nahegelegt, und die Fachwelt wird den beiden Verfassern Dank wissen für diese rückblickende Ordnung und wegweisende Voraussicht und — hoffentlich — ihre erzieherische Mahnung zur Vervollständigung der Angaben zukünftiger Veröffentlichungen „im Sinne einer Bestätigung oder auch Widerlegung der hier entwickelten Auffassung" beherzigen.

Im Mittelpunkt dieser Auffassung steht auch heute noch die thermodynamische Bilanz der beiden Energiebeträge der magnetischen und der Spannungsenergie, zu denen außerdem durch die Anisotropie des Kristallgitters die freie, sogenannte Kristallenergie des Ewingschen Dipolgitters kommt. Die Anwendung des ersten Teils auf den zweiten führt für das Modell „Nickel unter Zug" sowohl bei kleinen wie bei großen Spannungen zu dem der ersten oben erwähnten Gleichung entsprechenden Ausdruck für die Anfangssuszeptibilität (Becker, Kersten)

$$\varkappa_0 = c\,\frac{\mathfrak{H}_s^2}{\lambda_s p},$$

der — wegen der bei reinen Drehprozessen strengen Proportionalität zwischen λ und $\mathfrak{H}^2$ — den Widerstreit der beiden Drucke, des magnetischen ($\mathfrak{H}\mathfrak{H}$) und des elastischen (p) (oder — in Analogie zum thermischen Gleichgewicht der van der Waalsschen Gleichung [Ashworth] — der beiden Energien $\mathfrak{H}\mathfrak{H}v$ und pv), ebenso unmittelbar und sinnfällig zum Ausdruck bringt $\left(\lambda = c\,\frac{\mathfrak{H}\mathfrak{H}}{p}\right)$ wie im Gebiet des Paramagnetismus das $\alpha = \frac{\mu\mathfrak{H}}{kT}$ der Langevin-Funktion $L(\alpha)$ den der magnetischen ($\mu\mathfrak{H}$) mit der thermischen Energie (kT). Dabei spielt die Magnetostriktion $\lambda = \frac{dl}{l}$ nach Vorzeichen und Größe die entscheidende Rolle des Proportionalitätsfaktors zwischen beiden Drucken, der mangels atomarer Vorstellungen aus der Erfahrung hingenommen werden muß.

Da die Kristallspannung (die freie Kristallenergie der Volumeneinheit) K_F als reiner Drehvorgang naturgemäß auch zu einem Ausdruck von der Form

$$\frac{dK_F}{d\frac{\mathfrak{H}}{\mathfrak{H}_s}} = \mathfrak{H}\mathfrak{H}_s$$

führen muß, tritt auch hier wieder der Widerstreit der beiden Spannungsbeträge K_F und $\mathfrak{H}\mathfrak{H}$ auf.

Je nach der überwiegenden Bedeutung der Kristallspannung oder der elastischen Verspannungen ergeben sich aus diesen Energiebilanzen je cm³ die der Rechnung zugänglichen Sonderfälle des magnetoelastischen Verhaltens des verzerrten kubischen Gitters, die den Hauptinhalt der vorliegenden Darstellung der Magnetisierungsvorgänge in ferromagnetischen Kristallgittern (Abschnitte III–V mit 280 Seiten) ausmachen und sich in reversible und irreversible Vorgänge und in Bilder mit überwiegend 90°-Wänden und solche mit überwiegend 180°-Wänden zusammenfassen lassen.

Die Reife mancher hierher gehörigen Rechnungen des letzten Jahrzehntes konnte einen Theoretiker trotz der Jugend der neueren Entwicklung

dieses Gebietes vielleicht verlocken, eine rein deduktive Darstellung auf Kosten der hier angedeuteten historisch-induktiven zu versuchen. Die Verfasser haben dieser Versuchung nachgegeben. Um dies tun zu können, haben sie sich in der Auswahl ihres behandelten Stoffes bewußt auf vornehmlich die Erfahrungstatsachen eingeschränkt, die heute schon deduktiv aus dem der Darstellung zugrunde gelegten Bild — dem verzerrten Dipolgitter — abgeleitet werden können. Schon diese Einschränkung des Stoffes verrät, daß die Zeit für eine rein deduktive Behandlung des Ferromagnetismus noch nicht reif ist und daß hier weniger eine Darstellung des Ferromagnetismus schlechthin als des Magnetisierungsvorgangs in ferromagnetischen Werkstoffen gegeben wird.

Diese beiden hervorstechenden Züge der Darstellung — die Deduktion und die Stoffbeschränkung — lassen einerseits die pädagogisch stets lehrreiche historische Entwicklung der Fortschritte und damit zum Teil die Leistungen mancher Lebenden allzu stark in den Hintergrund treten und andererseits nicht nur beim Fernerstehenden, sondern auch beim Fachmann ein enttäuschendes Unbehagen über den Widerspruch zwischen dem Totalitätsanspruch des gewählten Buchtitels und der tatsächlichen Beschränkung in der Stoffauswahl entstehen.

Denn wenn Mahajani (dessen Name ein einziges Mal vorkommt), McKeehan, Gans und Akulov nur mehr oder weniger beiläufig, die Ergebnisse der jüngeren Weißschen Schule mit Forrer, Néel und Sadron kaum oder nur mit vorweggenommener Kritik, die grundlegenden älteren Arbeiten von Weiß und seinen Schülern über Magnetit und Pyrrhotin überhaupt nicht erwähnt werden, obwohl alle diese experimentell und theoretisch wegbereitende und zum Teil bahnbrechende Leistungen auf den hier behandelten Gebieten aufzuweisen haben, so befriedigt das in einer mehr als 400 Seiten starken theoretischen Deutung unserer heutigen experimentellen Erfahrung des Ferromagnetismus sehr wenig und läßt sich auch kaum mit der gewollt lehrbuchartigen Darstellung, d. h. häufigen Unterdrückung der Literaturangaben, rechtfertigen, denn seinem Thema und seiner Stellung zur Gegenwart nach hätte das Werk nur die Gestalt einer Monographie mit einer pfleglichen Behandlung der Literatur haben können. Statt dessen kommen Namen wie Arkadiew, Strutt und Wien nicht einmal bei der Hochfrequenzpermeabilität auf S. 228, Giebe und Blechschmidt nicht beim $1E$-Effekt, Hund nicht bei seiner Magnetonenformel (S. 21, 24), die reichen experimentellen Erfahrungen der Weißschen Schule über das $\frac{a}{\mathfrak{J}}$-Glied des Sättigungsgesetzes nicht einmal in dem „Experimentelles zum Einmündungsgesetz" überschriebenen Kapitel, das „Gesetz der korrespondierenden Zustände" von Gans weder bei der reversiblen Permeabilität noch bei der Stabilität, Kirchhoff, Buckley u. a. nicht bei den magnetoelastischen Grundlagen der oben genannten Formeln vor, und das, obwohl in manchen der hier aufgezählten Fälle, die noch beliebig vermehrt werden könnten, Klage über bisher geringe Erfahrung geführt wird! Auch wird der Leser vergeblich nach dem Steinmetz-Exponenten und -Koeffizienten, nach dem Wiedemann-Effekt (!), nach dem Weißschen Magneton, Begriffen wie „magnetischer Widerstand" und „magnetische Spannung" (einschließlich des Spannungsmessers) suchen. So interessante Erscheinungen wie die magnetischen Eigenschaften der Perminvare werden ihm ebensowenig begegnen wie das kreiselmagnetische Verhalten von Pyrrhotin und andere für die Theorie reizvolle Erfahrungstatsachen.

Darüber hinaus befremdet — weil gerade in diesem Gebiet der Physik der historischen Entwicklung oft widersprechend — die allzu einseitige Einstellung des Theoretikers gegenüber dem Experiment, die auch das aus der Erfahrung Gewonnene „erwartet" und in den Versuchen auch dann nur „die Bestätigung" der Theorie sieht, wenn die Anregung zur nachträglichen Deutung aus der Erfahrung stammt, obwohl die Verfasser (z. B. S. 282) die Unerläßlichkeit dieser Reihenfolge in Fällen der theoretischen Hilflosigkeit selber zugeben.

Sind dies allgemeine Mängel der Darstellung, so gibt es leider auch besondere in der Durchführung der Hauptabschnitte. Einen solchen sieht der Referent in der schwankenden Einstellung zur Bedeutung der 90°- und 180°-Wände. Zwar ist aus Gründen der Durchführbarkeit der Theorie der Versuch einer deduktiven Trennung in solche Erscheinungen gemacht, in denen nur die 90°-Wände, und in solche, in denen nur die 180°-Wände eine überwiegende Rolle spielen. Aber die Durchführbarkeit dieser Scheidung scheitert allzu oft am Vergleich mit der Erfahrung, so daß schließlich trotz der grundlegenden Bedeutung dieser modellmäßigen Bilder oder gerade wegen ihr beim willigsten Leser ein in der Endwirkung unbefriedigender Eindruck zurückbleibt. Man lese hierzu z. B. die Seiten 147, 148, 153, 157, 158, 159, 161, 162, 164, 181, 209, 212, 240, 283, 346, 351 nach, auf denen man Beispiele dafür finden kann, daß die der Rechnung zugrunde gelegten Annahmen und die Erfahrungen bisweilen in einem betrüblichen Widerstreit liegen, ohne daß dies den zu erwartenden Einfluß auf die weitere Grundlegung der theoretisch gemachten Annahmen hat, oder dafür, daß die Verfasser diese Unsicherheit der Annahmen gerne selber zum Deus ex machina ihrer eigenen Kritik erheben. Hierher gehört auch eine bisweilen befremdende Bewertung oder Verwerfung von Erfahrungstatsachen und eine (in einem theoretischen Buch überraschende) gelegentliche Ungenauigkeit des Ausdruckes bei der Behandlung der Dimensionen ($\mathfrak{H}\mathfrak{J}$ ist beispielsweise ein Druck oder eine Arbeit je Volumeneinheit, aber keine Arbeit schlechthin).

Der Ferromagnetismus ist in fast allen seinen Erscheinungsformen — wie auch den Verfassern bekannt ist — ein wichtiges Anwendungsgebiet der Technik, und deshalb verdanken wir zahlreiche in dem Buch behandelte Forschungsergebnisse deren Laboratorien. Bei dieser Sachlage muß es befremden, wenn die Verfasser die Besprechung einer wesentlichen Erfahrungstatsache (der Nachwirkung, S. 223) mit Worten wie: „obwohl diese Untersuchungen ... in technischer Absicht und in technischen Laboratorien durchgeführt wurden, so haben sie doch so viel neue Einblicke ... eröffnet, daß ihre Besprechung ... gerechtfertigt sein dürfte" entschuldigen zu müssen glauben. Bei einer solchen Einstellung versteht man allerdings nicht mehr ganz, warum die Verfasser ihr Buch mit einem Schlußkapitel über „ferromagnetische Werkstoffe und ihre Verwendung" geschmückt haben, das sowieso nur in einem losen Zusammenhang mit dem eigentlichen Hauptthema des Buches steht und

dessen Weglassung ihnen eine Reihe schiefer Darstellungen erspart hätte.

Und schließlich noch etwas Grundsätzliches: Referent ist weit davon entfernt, die Herstellung eines guten Registers als Sache des Verfassers eines wissenschaftlichen Buches anzusehen. Er neigt vielmehr zu der Ansicht, daß das in erster Linie der Ehrgeiz eines guten Verlages sein sollte. Wenn sich aber — wie offenbar hier — beide nicht darum kümmern, dann kann ein schlechtes Register an der Brauchbarkeit eines guten Buches für den Alltag unendlich viel verderben. Das mitgegebene Register ist von einer erschreckenden Armut der Stichworte, wenn man von den Eigennamen absieht. Das Wort „Molekularfeld" wird man vergeblich suchen, aber auch „Polstärke", ferner „kritische Feldstärke" (bei Sixtus und Tonks), „Inversionsprozeß", „Schrumpfprozeß" (bei Akulov), „Hochfrequenzpermeabilität" und manches andere mehr. Und unter den Eigennamen fehlen mehr als 60 im Text erwähnte völlig, darunter Ewing, Goss, McKeehan, Mahajani, Masiyama, Masumoto, Maxwell, Messkin, Mishima, Okubo, Potapenko, Sänger, Schneiderhan, A. Schulze, Wittke, Wwedensky, von denen manche 10- bis 20mal im Text vorkommen, von den zahllosen fehlenden Seitenzahlen bei den im Register Genannten ganz zu schweigen. Dazu fehlen offenbar bei dem Buchstaben M — ausgerechnet bei M, unter den die meisten magnetischen Stichworte fallen — einige Manuskriptseiten, denn anders kann man die Beschaffenheit des Registers an dieser Stelle überhaupt nicht erklären. So etwas sollte keinem Verlag passieren, geschweige denn einem angesehenen.

Es hieße den Sinn und die Absicht dieser Besprechung gröblich verkennen, wollte man aus der Hervorhebung dieser Mängel den Schluß ziehen, daß der Referent das Buch als Ganzes verwerfe. Im Gegenteil: es ist zweifelsohne eine der interessantesten und bedeutendsten Neuerscheinungen der deutschen magnetischen Literatur, deren Wert und Fruchtbarkeit vielleicht gerade in der Anregung zu kritischer Durcharbeitung des Gebotenen liegt, so daß kein Fachmann die auf dieses Buch verwandte Mühe und Zeit bedauern wird und — zumal es sich sehr leicht und angenehm liest und Perlen der Darstellungskunst (z. B. in Kapitel 14, 15 und 21) aufweist — das Buch anders als mit reichem innerem Gewinn aus der Hand legen wird. Eher mag man den Sinn dieser ausführlichen Würdigung darin sehen, daß der Referent zu mehr als nur gelegentlicher und oberflächlicher Benutzung anregen möchte. Er tritt damit gleichzeitig nachdrücklich für die anregenden und erzieherischen Absichten des Buches ein.

Das Buch, das die bewährte gute Ausstattung des Verlages Springer zeigt, wendet sich an jeden Physiker und Elektrotechniker, der mit Ferromagnetismus zu tun hat, einerlei ob auf der Hochschule oder im werktätigen Leben.

O. v. Auwers

NACHRICHTEN

Die Max Buchner-Forschungsstiftung, Frankfurt a. M., Dechema-Haus, veröffentlichte ihren Tätigkeitsbericht für 1939, in welchem über 8 positive Ergebnisse ihrer Arbeiten berichtet wird: Professor Clusius, München, Ausarbeitung eines neuen Trennverfahrens von Gasgemischen. Professor Fuchs, Darmstadt, Flüchtiggehen von anorganischen Salzen mit hochgespanntem Wasserdampf. Dozent Goubeau, Göttingen, Analytische Verwendung des Raman-Effektes. Professor Henglein, Karlsruhe, Weiterentwicklung der in der Gärungsindustrie z. Zt. verwendbaren Werkstoffe unter besonderer Berücksichtigung der Heimstoffe. Professor Ackermann, Danzig, Partialdruckssenkung an der Oberfläche verdunstender Flüssigkeiten. Professor Kirschbaum, Karlsruhe, Die Temperatur-, Stoff- und Wärmeaustauschvorgänge beim Trocknen in Abhängigkeit vom Zustand der Trockenluft. Professor Siebel, Stuttgart, Untersuchungen an Dichtungen, Professor Siebel, Stuttgart, Untersuchungen an Behälterdeckeln.

Dozenturen: An der Universität Münster Dr. Karl Stein für Mathematik, an der Universität Halle Dr. Helmut Harms für allgemeine und physikalische Chemie, an der Universität Köln Dr. Friedrich Wilhelm Neuhaus für Mathematik, Konservator an der Universität Erlangen Dr. Karl Andreas für technische Chemie an derselben Hochschule, Dr. Günther Spengler an der Technischen Hochschule München für chemische Technologie.

Ernannt: Der Lektor an der Universität Freiburg i. Br. Professor Dr. Fritz Roedemeyer zum a. o. Professor für Rundfunkwissenschaft, der Oberassistent Dr. Karl Andreas zum Konservator an Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Ehrung: Der ord. Professor für theoretische Physik an der Universität Berlin und stellvertretende Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik in Berlin-Dahlem Dr. Max v. Laue wurde zum auswärtigen Mitglied der Società Italiana della Science in Rom ernannt, dem Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität Sofia Iv. N. Stranski wurde der Kyrillus-Methodius-Preis von der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften verliehen, der frühere ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität Berlin Dr. Max Planck wurde zum auswärtigen Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften ernannt.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Mathematik an der Universität Wien Dr. Philipp Furtwängler, der frühere ord. Professor der organischen Chemie an der Universität Rostock Dr. Richard Stoermer, der frühere Abteilungsvorstand der Deutschen Seewarte in Hamburg, Meteorologe, Admiralitätsrat Professor Dr. Wladimir Peter Koeppen in Graz.

Gesuche

Physiker

(Staatsexamen in Mathematik, Physik, Geographie)

sucht Assistentenstelle,

wo ihm Gelegenheit zur Anfertigung seiner Doktorarbeit geboten wird. Angebote unter S. H. 72 an den Verlag.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany